

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN
AN SILKAT- UND PHOSPHATZEMENTEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG
DES MASCHINELL ANGEMISCHTEN SILIKATZEMENTES SILICAP

von

GÖTZ ENGELHARDT

1968

Aus der Konservierenden Abteilung (Leitung: Prof. Dr. Dr. W. Ketterl)
der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Prof. Dr. F. Jung)
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN
AN SILIKAT- UND PHOSPHATZEMENTEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG
DES MASCHINELL ANGEMISCHTEN SILIKATZEMENTES SILICAP

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

GÖTZ ENGELHARDT

aus Mainz

MAINZ 1968

Dekan: Professor Dr. Dr. G. Thews

Referent: Professor Dr. Dr. P. Rieth

Korreferent: Professor Dr. Dr. W. Ketterl

Tag der münd-
lichen Prüfung: 11. Mai 1968



Gesamtherstellung: Ditters Bürodienst Mainz

MEINEN LIEBEN ELTERN

GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungsmethoden	8
Herstellung der Prüfkörper für Silikat- und Phosphatzemente ..	8
Bestimmung der Standardkonsistenz für Silikat- und Phosphat- zemente	9
Bestimmung der Wasserlöslichkeit von Silikat- und Phosphat- zementen	10
Bestimmung der Säurekorrosion von Silikat- und Phosphat- zementen mittels der Tropfmethode	11
Bestimmung der Wasserverluste der Zementfabrikate in % ihrer Feuchtgewichte durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C	14
Bestimmung der Citronensäurekorrosion von mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen	14
Bestimmung der Druckfestigkeit von Silikat- und Phosphat- zementen	15
Bestimmung der Druckfestigkeit von frühzeitig in destilliertes Wasser gelegten Silikatzementen	16
Bestimmung der Druckfestigkeit von mit Aminfluorid behan- delten Silikatzementen	16
Mathematisch-statistische Methodik	17
3. Untersuchungsergebnisse	20
Standardkonsistenz	20
Wasserlöslichkeit von Silikat- und Phosphatzementen in % nach 24 Stunden, 7 Tagen und 4 Wochen	20
Säurekorrosion von Silikat- und Phosphatzementen	21
Wasserverluste der Zementfabrikate in % ihrer Feuchtgewichte durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C	23

Citronensäurekorrosion von mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen	23
Druckfestigkeit der Silikat- und Phosphatzemente nach 24-stündiger, 7-tägiger und nach 4-wöchiger Lagerung in destilliertem Wasser	23
Druckfestigkeit von frühzeitig in destilliertes Wasser gelegten Silikatzementen	24
Druckfestigkeit von mit Aminfluorid behandelten Silikat- zementen	25
4. Diskussion	27
5. Zusammenfassung	30
6. Tabellen und Abbildungen	nach 30
7. Schrifttum	35

EINLEITUNG

Silikat- und Phosphatzemente sind in der Zahnheilkunde oft gebrauchte Materialien. Die Silikatzemente werden zur Wiederherstellung der Zahnstruktur, besonders im Frontzahnggebiet, verwendet, während die Zinkphosphatzemente zum Festsetzen von Inlays, Kronen, Brücken und als Unterfüllungsmaterial dienen. Die Silikatzemente kommen in Pulverform in den Handel und werden mit einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit gemischt. Das gleiche gilt für Zinkphosphatzemente. E.W.Skinner und R.W.Phillips (1960) machen über die chemische Zusammensetzung der Zemente genaue Angaben. Demnach basiert das Silikatzementpulver hauptsächlich auf einer Mischung von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , NaF , CaF_2 , Na_3AlF_6 , das Phosphatzementpulver auf einer Mischung von ZnO , MgO , SiO_2 , R_2O_3 , Bi_2O_3 und anderen Komponenten. Die Silikatzementflüssigkeit setzt sich aus den Bestandteilen PO_4 , Al , Zn , Mg , freier H_3PO_4 , gebundener H_3PO_4 und Wasser zusammen. Die Bestandteile der Zinkphosphatzementflüssigkeit entsprechen denen der Silikatzementflüssigkeit. Allgemein enthalten die Silikatzementflüssigkeiten aber mehr Wasser als Flüssigkeiten für die Zinkphosphatzemente. Die Zemente der verschiedenen Hersteller unterscheiden sich in der prozentualen Verteilung der einzelnen Bestandteile und in den Beimengungen zusätzlicher Verbindungen.

Die Abbindevorgänge für die Silikatzemente sind kompliziert und bis heute nicht restlos geklärt. W.Ketterl (1961) stellt die Abbindevorgänge für die Silikatzemente folgendermaßen dar: "Die Phosphorsäure reagiert mit der Oberfläche eines feinpulverisierten, glasartigen Körpers, der im wesentlichen aus Aluminium- und Siliziumoxyd besteht. Es bilden sich Kieselsäure und Aluminiumphosphat. Durch Wasseraustritt kommt es zur Bildung eines Gels. Die Siliziumkristalle bilden ein räumliches Gitternetz, in das Aluminiumphosphat sowie die anderen Bestandteile des Zementes einschließlich Wasser eingelagert sind. Durch Entweichen des frei beweglichen Wassers geht das Gel in den festen Zustand über. Dies ist der eigentliche Abbindevorgang. Herauslösen aus dem Gel kann sich sowohl im nicht abgeordneten als auch im abgeordneten Zustand das Aluminiumphosphat, und zwar um so langsamer, je dichter das Gel ist bzw. je mehr Pulver in die Flüssigkeit eingespatelt wurde. Gleichzeitig mit diesen Prozessen geht eine Überführung der primären Phosphate in sekundäre und tertiäre vor sich. Primäre Phosphate reagieren stark sauer. Für sie ist eine chemische pulpenschädigende Wirkung einwandfrei

nachgewiesen. Sekundäre und tertiäre Phosphate dagegen reagieren fast neutral. Sie sind unschädlich für das Zahnmark. Die Überführung der primären in die sekundären und tertiären Phosphate stellt chemisch einen Oxydationsprozeß dar. Durch ein Überangebot an Oxyden kann der Übergang beschleunigt werden. Während am Anfang des plastischen Zustandes des Silikatzementes praktisch noch die ganze Phosphorsäure extrahiert werden kann, enthalten die vollends abgebundenen Silikatzemente keine freie Phosphorsäure und keine primären Phosphate mehr."

Die in der Zahnheilkunde verwendeten Zemente sollen bestimmten Normvorschriften entsprechen. Als Prüfvorschriften besitzen wir die "American Dental Association Specification No. 8 for Dental Zinc Phosphate Cement (First revision, approved July 1938. Reviewed 1955)" und die "American Dental Association Specification No. 9 for Dental Silicate Cement (Second revision, approved December 1962. Effective December 1, 1963)". Diese beiden ADA-Vorschriften enthalten Normen und Prüfungsanleitungen. Sie geben dem Hersteller ein Mittel zur ständigen Qualitätskontrolle und Qualitätsverbesserung in die Hand. Auch der Zahnarzt kann mit Hilfe der ADA den von ihm verwendeten Zement kritisch prüfen.

Wie W. Ketterl (1960) ausführt, hängt die Dauerhaftigkeit einer Silikatzementfüllung wesentlich von der Verarbeitung ab. Je mehr Pulver in die Flüssigkeit eingespatelt wird, desto geringer ist die Gefahr einer Pulpenschädigung. Das Gel wird dadurch dichter, die freie Säure ist weniger und Aluminiumphosphat wird langsamer herausgelöst. In einer Versuchsreihe ließ er von vier Zahnärzten jeweils fünfmal Silikatzemente zur richtigen Konsistenz anspateln. Die in allen Versuchen verwendete Silikatzementflüssigkeitsmenge betrug 0,1 ml. Dieser Test ergab, daß zwischen 380 und 620 mg Pulver pro 0,1 ml verbraucht wurden. Auch der Pulververbrauch desselben Zahnarztes war für jede Anspatelung unterschiedlich.

Hinsichtlich der Verbesserung der Qualität der in der Praxis verwendeten Zemente verdient die Ablösung der manuellen Anmischung mittels Spatel durch die maschinelle Anmischung mittels Mischgeräten besondere Beachtung. Die maschinelle Anmischung hat den wesentlichen Vorteil, daß genau dosierte Pulverflüssigkeitsmengen in einer gleichbleibenden Zeit angemischt werden und die individuellen Schwankungen wie bei handangemischten Zementen wegfallen. Von verschiedenen Seiten wurden darüber schon Untersuchungen angestellt. Die maschinelle Anmischung von Amalgamen geht der maschinellen Anmischung von Silikatzementen voraus.

In einem Bericht, herausgegeben vom "National Bureau of Standards", veröffentlichten F.J.Brauer und G.Dickson (1957) ihre Untersuchungen über maschinelles Mischen von Silikatzementen im Amalgamator Wig-L-Bug. Die verwendeten Pulverflüssigkeitsmengen standen in dem durch die Standardkonsistenzbestimmungen laut ADA festgestellten Pulver-Flüssigkeitsverhältnis. Die Mischdauer, während der die Pulverteilchen in die Flüssigkeit inkorporiert wurden, betrug 7 Sekunden. Die bei Raumtemperatur maschinell angemischten Silikatzemente wiesen leicht verkürzte Abbindezeiten auf, und die gewonnenen Druckfestigkeitswerte unterschieden sich nicht signifikant von den Werten, welche sich bei den Druckfestigkeitsmessungen an manuell angemischten Zementkörpern ergaben. Die bei erniedrigter Temperatur maschinell angemischten Zemente hatten die gleichen Abbindezeiten wie die mit dem Spatel angemischten und gleiche oder niedrigere Druckfestigkeiten als die mit dem Spatel gemischten Zemente. Im allgemeinen zeigten die maschinell angemischten Zemente ein Ansteigen der Löslichkeit.

J.Rubinstein (1962) mischte ebenfalls Silikatzemente mit dem Wig-L-Bug. Seinen Angaben nach haben die maschinell angemischten Silikatzemente eine höhere Druckfestigkeit als die von Hand gemischten. Die Abbindezeit ist verkürzt, während die Verarbeitungsbreite der Zemente ansteigt. Maschinelles Mischen liefert verarbeitungsbereites Material in weniger als einer Minute. Während die Durchspatelzeit für Silikatzemente laut ADA eine Minute beträgt, kommt man beim maschinellen Vorgang mit 10 Sekunden aus. J.Rubinstein (1962) verwendete Mischzeiten von 5, 10 und 20 Sekunden. Die 5 Sekunden genügten für eine ausreichende Mischung nicht. Er stellt fest, maschinelles Mischen ohne Pistill in der Kapsel erhöht die Temperatur nicht mehr als 3°Celsius nach einer 10 oder 20 Sekunden dauernden Vibration. Bei manuell angemischten genauso wie bei maschinell angemischten Zementen steigt die Druckfestigkeit bis zu einem bestimmten Pulver-Flüssigkeitsverhältnis an, während die Löslichkeit geringer wird. Die maschinell angemischten Zementprüfkörper erreichen höhere Druckfestigkeitswerte als die manuell angemischten Prüfkörper. Die Löslichkeitswerte von maschinell und manuell angemischten Silikatzementen weisen keinen auffälligen Unterschied auf.

R.W.Phillips, M.L.Swartz und W.F.Chong (1965) untersuchten gleichfalls die Eigenschaften von maschinell angemischten Zementen gegenüber manuell angemischten. Zum maschinellen Anmischen verwendeten sie den Wig-L-Bug. Die Druckfestigkeiten der mit der Hand angemischten Zemente unterscheiden sich von denen der maschinell angemischten Zemente nicht auffällig. Bei den Löslichkeiten war es ähnlich.

E. Ewald und P. Riethe (1965) beschrieben den Wig-L-Bug zusammen mit drei anderen automatischen Amalgamatoren in einer Arbeit, die sich mit der Auswirkung verschiedener Mischdauer auf das Expansionsverhalten von Amalgamen befaßt. Die Mischkapsel wird beim Wig-L-Bug in eine Federklemme eingespannt und schwingt während des Mischvorganges in einer Achterligatur.

Gegenwärtig hat in Deutschland die maschinelle Anmischung mit der Einführung des Silikatzementes Silicap weite Verbreitung gefunden. Silicap wurde vor einiger Zeit von der Firma Vivadent in Schaan (Liechtenstein) in den Handel gebracht, zusammen mit dem Anmischgerät Silamat. Beim Silamat wird wie beim Wig-L-Bug die Mischkapsel in eine Federklemme eingespannt.

H. Dressler (1966) machte an dem mit dem Silamat angemischten Silicap einige physikalische Untersuchungen. Sie vergleicht Silicap mit dem manuell angemischten Achatit Biochromatic, der ebenfalls von der Firma Vivadent hergestellt wird. So weist Silicap eine größere Härte als Achatit Biochromatic auf. Die Spaltbildung von Silicap ist geringer, ebenso die Wärmeentwicklung beim Abbindevorgang. Die Löslichkeit ist etwas vergrößert.

Wesentlich für eine lange Lebensdauer der Silikatzementfüllungen ist eine geringe Löslichkeit der Silikatzemente. K. D. Jørgensen (1963) prüfte die Wasserlöslichkeit laut ADA, und zwar nach 24, 48, 96, 192 und 384 Stunden. Das Wasser wurde während der Versuchsperiode nicht gewechselt. Er zeigte, wie recht kleine Anfangsdifferenzen in der Löslichkeit verschiedener Silikatzemente große Unterschiede für die Dauerhaftigkeit der Silikatzementfüllungen zur Folge haben. K. D. Jørgensen (1963) sagt in einer Arbeit über die Löslichkeit von Silikatzementen: "Die Zeitlöslichkeit, welche angewendet wird, um die Menge der gelösten Prüfkörpersubstanz nach ADA auszudrücken, steht in keiner Beziehung zu der gebräuchlichen chemischen Definition." Wie bekannt, ist in der Chemie die Löslichkeit eines Stoffes die maximale Menge des Stoffes, die in 100 ccm Flüssigkeit lösbar ist. Die Gewichtsverluste der Silikatzemente in destilliertem Wasser sind gegenüber denen der Zinkphosphatzemente höher.

E. W. Skinner und R. W. Phillips (1960) sehen die Wasserlöslichkeitsbestimmungen nach ADA als nicht ausreichend an. Sie führen aus: "Vergleicht man den Gewichtsverlust der Silikatzemente mit dem der Zinkphosphatzemente, so würde sich die Schlußfolgerung ergeben, daß die Löslichkeit des Silikatzementes größer ist. Solch eine Beziehung ist jedoch nicht durch klinische Beobachtung gewonnen worden, da sich die Zinkphosphatzemente im Munde schneller als die Silikatzemente auflösen."

B.Bock (1965) untersuchte an 100 Patienten 372 Silikatzementfüllungen. Sie schreibt: "Im 1. Jahr sind noch 58% sehr guter bzw. guter Füllungen festzustellen. 37% waren mäßig bzw. schlecht, ungefähr 5% (7 Füllungen) waren ausgefallen. Die Vollständigkeit läßt schnell nach; bei Füllungen, die 1 bis 3 Jahre getragen wurden, sind noch 40% akzeptabel, nach 3 Jahren nur noch 21%."

E.Köhler (1965) ging experimentell der Frage nach der Ursache für diese Silikatzementauflösung nach. Er untersuchte Silikat-, Stein- und Zinkphosphatzemente auf ihre Löslichkeit unter mundähnlichen Verhältnissen mit Hilfe der Calberlaschen Lösung, dem sogenannten künstlichen Speichel. Diese war 1. neutral, 2. sauer, mit einem pH 5 durch Citronensäure oder 3. alkalisch auf pH 9 durch Natriumbikarbonat eingestellt. Die Lösungen umspülten die Prüfkörper in abwechselnder Folge 120 Tage. Die dadurch erzielten Gewichtsverluste sind beträchtlich. Die Gewichtsverluste der Zinkphosphatzemente bewegen sich zwischen 29,6% bis zur völligen Auflösung eines Zinkphosphatzementes. Für Silikat- und Silikophosphatzemente liegen sie bei durchschnittlich 50%. Im Vergleich mit Versuchsserien in rein saurem und rein alkalischem Milieu zeigt E.Köhler (1965) folgende Zusammenhänge auf: "Der Vergleich beider Versuchsreihen ergibt, 1. daß der Milieuwechsel einen erheblich größeren Einfluß auf die Gewichtsverluste ausübt als der Aufenthalt im unveränderten Milieu und 2. daß das saure Milieu den Zementfüllungen besonders schadet." E.Köhler hält die in den Spezifikationen angegebenen Testungen für "Löslichkeit und Auflösungsvermögen" für nicht adäquat. Die Wasserlöslichkeitsbestimmung ergibt keine Aussage über das Verhalten der Zemente in Säuren und anderen Medien.

Auch R.D.Norman, M.L.Swartz und R.W.Phillips (1957) untersuchten die Silikatzementlöslichkeit in Säurelösung und in alkalischer Lösung. In beinahe allen Fällen konnten sie eine recht hohe Säurelöslichkeit feststellen. Die Säuren wiesen außerdem beträchtliche Unterschiede in ihrer Fähigkeit, Zemente zu lösen, auf. Die drei Autoren zeigten, daß die Löslichkeitsunterschiede in destilliertem Wasser zwischen den verschiedenen Zementsorten ohne Bedeutung gegenüber der enorm hohen Säurelöslichkeit sind.

E.W.Skinner und R.W.Phillips (1960) führen an, daß die Haltbarkeit der klinischen Silikatzementfüllung von der Bakterienflora des Mundes abhängig ist, vor allem aber von der Art und dem pH der Säuren, welchen sie ausgesetzt ist. Sie betonen, die Erosion sei progressiv, langsam und ständig führe sie zu totaler Zerstörung der Füllung. Die Korrosion wird ihrer Meinung nach durch die Konzentration der Säuren, den zugehörigen pH und die Art der an-

wesenden Fluoride gesteuert. Ihren Untersuchungen nach ist die Löslichkeit der Silikatzemente allgemein durch Vorhandensein von Fluoriden als Flußmittel herabgesetzt.

Säuren greifen nicht nur den Zement an, sondern ebenfalls den Zahnschmelz. F.Mannerberg (1962) berichtet von der Wirkung von Zitronensaft auf Zahnoberflächen. Der verwendete Zitronensaft hatte einen pH 2,15 bis 2,3. 10 Minuten Einwirkung von Zitronensaft ergibt bei allen untersuchten Oberflächen ein Verschwinden des Schmelzglanzes. Erodierte Gebiete auf der Zahnoberfläche sind nach F.Mannerberg (1962) besonders anfällig für einen Substanzverlust durch Säuren, da die Schutzschicht fehlt.

Auch durch Salzsäure treten Zahndefekte auf. K.Ransjö (1963) beobachtete dies bei Patienten, die auf ärztliche Verordnung hin Salzsäurelösung einnehmen oder zur Regurgitation von saurem Mageninhalt neigen.

Die Druckfestigkeit der Silikatzemente soll laut ADA nicht unter 1700 kg/cm^2 , die der Zinkphosphatzemente nicht unter 840 kg/cm^2 liegen. Die Härte der Zinkphosphatzemente ist geringer als die der Silikatzemente. Sie genügt aber, weil Zinkphosphatzemente den Druckeinwirkungen nicht direkt ausgesetzt sind. Unter Kronen und Füllungen dienen sie hauptsächlich als Befestigungsmittel und als Schutz der Pulpa vor thermischen Einflüssen. Nach E.W.Skinner und R.W.Phillips (1960) ist die Druckfestigkeit wie die Wasserlöslichkeit vom Mischungsverhältnis Pulver-Flüssigkeit beeinflusst. Je mehr Pulver, desto härter der Zement. Wie sie weiter berichten, geht diese Steigerung nur bis zu einer gewissen Grenze. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr ausreicht, um mit allen Pulverteilchen zu reagieren, ist der Zement schwach. Eine andere Möglichkeit, die Stärke eines Zementes zu bestimmen, ist statt der Bestimmung der Druckfestigkeit die Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit. Die Schlagbiegefestigkeit setzt man gleich der Kantenfestigkeit. P.Riethe und A.Schulz (1965) definieren die Schlagbiegefestigkeit folgendermaßen: "Die Schlagbiegefestigkeit ist gekennzeichnet durch das Verhältnis der Energie (gleich Schlagbiegemoment), die bei plötzlichem Einwirken auf den Körper gerade zum Bruch desselben (Querfläche des Körpers) führt."

E.W.Skinner und R.W.Phillips (1960) berichten über die Bedeutung der Fluoride für Silikatzemente. Ihrer Darstellung nach sind die Fluoride als Flußmittel bei der Herstellung des Zementpulvers wichtig. Die Bestandteile werden nämlich bei einer Temperatur von 1400° Celsius zusammengeschmolzen. Die Fluoride schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur und erleichtern so den Mischungs Vorgang. Außerdem setzt die Verwendung von Fluoriden als Fluß-

mittel die Löslichkeit des Zementes in Wasser herab. Die meisten Silikat-
zemente enthalten Fluor bis zu 15%. Nach E.W.Skinner und R.W.Phillips
(1960) haben die Fluoride im Silikatzement auch eine klinische Bedeutung.
Das Auftreten von Sekundärkaries soll demnach bemerkenswert weniger um
Silikatzementfüllungen herum sein, verglichen mit allen anderen Füllungs-
materialien. Die beiden Autoren erklären diese antikariogene Wirkung mit
einer Herabsetzung der Schmelzlöslichkeit, ähnlich dem Effekt von Fluorid-
lösungen, die lokal appliziert werden. Sie stellten in einem Versuch mit
fluoridhaltigen Zementen und einem nicht fluoridhaltigen Zement (Beryl-
limum wurde beim Brennvorgang als Flußmittel verwandt) fest, daß der Ze-
ment ohne Fluoride offensichtlich Fluor aus dem Zahn an sich reißt und da-
mit die Schmelzlöslichkeit erhöht. Ihrer Meinung nach ist es ganz gut mög-
lich, daß bestimmte allgemein verwendete Füllungsmaterialien sich in ihrem
Effekt auf den angrenzenden Zahn unterscheiden. Einige lassen seine Karies-
resistenz ansteigen, andere erniedrigen sie.

UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Prüfkörperherstellung, die Bestimmung der Standardkonsistenz, die Bestimmung der Wasserlöslichkeit und Druckfestigkeit erfolgten gemäß den ADA-Prüfvorschriften. Außer den Untersuchungen nach ADA wurde auch die Korrosion der Zemente durch Säuren, die Wasserlöslichkeit und Druckfestigkeit nach längerer Lagerung in destilliertem Wasser, als von ADA gefordert, getestet. Hinzu kam die Messung der Druckfestigkeit an Prüfkörpern, welche schon bald nach der Abbindung in frühen Kontakt mit Wasser gekommen waren und die Druckfestigkeitsmessung an Prüfkörpern, die eine Zeitlang in Aminfluoridlösung gelagert hatten. Schließlich wurde noch die Säurekorrosion an gleichfalls in Aminfluoridlösung gelagerten Silikatzementen untersucht.

Statt der längeren Bezeichnung Zinkphosphatzement wurde im folgenden Text die kürzere, ebenfalls gebräuchliche Bezeichnung Phosphatzement verwendet.

Herstellung der Prüfkörper

für Silikatzemente: Die Herstellung aller Prüfkörper wird bei $23,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ durchgeführt, bei einer relativen Feuchtigkeit von $65 \pm 10\%$. Das Pulver-Flüssigkeitsverhältnis wird durch die Standardkonsistenz festgelegt. Die Glasanrührplatte ist 15 cm lang und 7,5 cm breit. Darauf werden die Zementmassen innerhalb einer Minute angemischt. Die Pulvermenge wird in drei Teile geteilt. Die 1. Portion, die Hälfte der Gesamtmenge, wird innerhalb 15 Sekunden mit einem Achatspatel in die Flüssigkeit eingespatelt. Danach wird die nächste Portion, bestehend aus einem Viertel der Gesamtmenge, in den folgenden 15 Sekunden eingearbeitet. Das letzte Viertel wird dann in gleichfalls 15 Sekunden in die Masse eingespatelt. Die verbleibenden 15 Sekunden bis zu einer Minute Gesamtzeit wird die Masse insgesamt gemischt. Die Spatelbewegung soll linear ausgeführt werden und nicht als Kreisbewegung.

Diese manuelle Anmischung mit dem Spatel nach ADA wurde für alle Silikatzemente angewendet. Eine Ausnahme bildete nur der Silikatzement Silicap. Er wurde einmal manuell mit dem Spatel angemischt und das andere Mal maschinell mit dem Anmischgerät Silamat. Der maschinell anzumischende Silikatzement Silicap ist für den Anmischvorgang speziell verpackt. In einer Kunststoffkapsel, die durch einen aufgesetzten Ring mit Loch nach oben abge-

deckt wird, befindet sich das Zementpulver. Darüber ist ein Deckel aufgeschoben, in den ein Folienkissen eingelegt ist, welches die Silikatzementflüssigkeit enthält. Wird nun der Deckel mit Druck auf die Kapsel aufgeschoben, so wird das Flüssigkeitskissen auf den in der Mitte perforierten Ring gepreßt. Die unter Druck stehende Flüssigkeit weicht durch die vorgegebene Perforation aus. Die Folie dehnt sich an dieser Stelle durch das Loch hindurch aus, reißt, und die Flüssigkeit wird zum Silikatzementpulver geschleudert. Die solchermaßen vorbereitete Kapsel wird in den Silamat eingespannt und 10 Sekunden durchgemischt. Zementpulver und Flüssigkeit werden beim mit hoher Frequenz ablaufenden Hin- und Herschwingen der Kapsel in engen Kontakt miteinander gebracht und homogen gemischt. Um die zur Herstellung eines Prüfkörpers notwendige Zementmasse zu bekommen, wurden 8 Kapseln verbraucht.

für Phosphatzemente: Hierbei entspricht der Mischvorgang im wesentlichen dem für Silikatzemente angegebenen. Die Anmischzeit beträgt abweichend 1,5 Minuten statt einer Minute. Das Pulver auf der Glasplatte wird in Portionen aufgeteilt. Dreimal ein Viertel der Gesamtmenge, einmal ein Achtel und zweimal ein Sechzehntel der Gesamtpulvermenge. Die Anmischung erfolgt portionsweise, indem nach festgesetzten Zeiten die einzelnen Portionen der Reihe nach in die Flüssigkeit mit einem Metallspatel eingearbeitet werden. Zu Beginn des Anspatelns wird eine kleine Portion zu einem Sechzehntel in die Flüssigkeit gezogen. Dann nach 10 Sekunden die nächste Portion zu einem Sechzehntel. Nach 20 Sekunden die ein Achtel große Portion, nach 30 Sekunden die ein Viertel große, nach 45 Sekunden die nächste ein Viertel große und nach 60 Sekunden die letzte ein Viertel große Portion. Bis auf eine Gesamtzeit von 1,5 Minuten wird nun die ganze Masse mit dem Spatel durchgemischt.

Bestimmung der Standardkonsistenz

für Silikatzemente: Versuchsmengen an Pulver werden mit 0,4 ml Flüssigkeit gemischt. Dann werden 0,5 ml einer jeden Mischung in einem geeigneten Glasröhrchen abgemessen, auf eine Glasplatte ausgestoßen, mit einem Deckglas versehen und im Prüfapparat mit einem Gesamtgewicht von 2500 g belastet.

Die Gewichtsbelastung erfolgt zwei Minuten nach Anmischbeginn. Versuche werden gemacht, bis das Mittel des größeren und kleineren Durchmessers der zu einer runden Scheibe ausgepreßten Zementmenge 25 ± 1 mm beträgt, und zwar 10 Minuten nach Anmischbeginn. Die mittlere Pulvermenge, wel-

che in drei solchen Bestimmungen verwendet wurde, wird auf 0,05 g aufgerundet. Angemischt mit 0,4 ml Flüssigkeit wird diese Pulvermenge als Standardkonsistenz definiert.

Für den maschinell angemischten Silicap-Zement wurde keine Testkonsistenz bestimmt, da die vom Hersteller vordosierten Kapseln verwendet wurden. Die in den Kapseln befindlichen Pulver-Flüssigkeitsmengen sind kleiner als die beim manuellen Anmischvorgang verwendeten Mengen, die durch Bestimmung der Standardkonsistenz gefunden wurden. Große Mengen in den Kapseln anzumischen, läßt das Fassungsvermögen der Kapseln nicht zu. Außerdem würde bei größeren Mengen die entstehende Reibungswärme ein schwerwiegendes Problem werden. Die in der Kapsel befindlichen Pulver-Flüssigkeitsmengen entsprechen nach Angabe der herstellenden Firma Vivadent dem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis, wie es die Standardkonsistenzbestimmung für manuell angemischten Silicap ergibt.

für Phosphatezemente: Versuchsmengen an Pulver werden mit 0,5 ml Flüssigkeit angemischt. Dann werden 0,5 ml angemischten Zementes in einem geeichten Glasröhrchen abgemessen und auf eine flache Glasplatte ausgestoßen. Drei Minuten nach Anmischbeginn wird eine andere Glasplatte von 20 g Gewicht und ein zusätzliches Gewicht von 100 g sorgsam auf den weichen Zement aufgelegt. Versuche werden gemacht, bis das Mittel des größeren und kleineren Durchmessers der ausgepreßten Zementmasse 10 Minuten nach Anmischbeginn 30 ± 1 mm beträgt. Die durchschnittliche Pulvermenge aus drei solchen Bestimmungen ergibt die notwendige Menge an Pulver, welche in Verbindung mit 0,5 ml Flüssigkeit eine Mischung gemäß der Standardkonsistenz liefert.

Bestimmung der Wasserlöslichkeit

von Silikatzementen: In Standardkonsistenz angemischter Silikatzement wird in eine ringförmige Kunststoffform gefüllt, die einen Innendurchmesser von 20 mm und eine Höhe von 1,5 mm besitzt. Ein Stück eines feinen V₂A-Drahtes wird in die Masse eingelegt und diese mit einer Glasscheibe plan gepreßt, bis die Glasscheibe mit der Kunststoffform abschließt. Der dünne Draht wird zwecks besserer Handhabung eingelegt. Drei Minuten nach Beginn des Anmischvorganges kommen die Formen für eine Stunde in einen Thermostaten mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% bei 37°C. Nach einer Stunde werden die Prüfkörper aus dem Thermostaten herausgenommen, je zwei zusammen gewogen, das Gewicht der eingelegten Drähte abgezogen und

je zwei Prüfkörper in Fläschchen mit 50 ccm destillierten Wassers eingehängt und diese verschlossen. Pro Zement sind vier Fläschchen mit je zwei Prüfkörpern angesetzt worden. Die Fläschchen bleiben für 23 Stunden in einem Thermostaten mit 37°C. Die nach dieser Zeit aus dem destillierten Wasser genommenen Prüfkörper werden mit frischem destilliertem Wasser abgespült, das zusammen mit dem Inhalt des Fläschchens in eine zuvor gewogene Schale eingefüllt, bei 100°C verdampft und dann bis zur Gewichtskonstanz bei 150°C getrocknet wird. Nach Abkühlen in einem Exsikkator werden die eingedampften Rückstände mit einer Genauigkeit von 0,2 mg ausgewogen. Die Differenz zwischen Leergewicht der Schale und dem neuen Gewicht ergibt die Menge der aufgelösten Silikatzementsubstanz.

In Abwandlung der ADA, die die Wasserlöslichkeit nur nach 24 Stunden mißt, wurden die entnommenen Prüfkörper wieder in frisches destilliertes Wasser eingehängt und für weitere 6 Tage einer Temperatur von 37°C ausgesetzt. Danach wurde das Lösungswasser eingedampft und der Gewichtsverlust wie oben beschrieben bestimmt. Die Prüfkörper wurden dann nochmals für drei Wochen in destilliertes Wasser eingehängt.

von Phosphatzementen: Die Löslichkeitsbestimmung erfolgt im Prinzip wie bei den Silikatzementen beschrieben. Die Auswägung der gelösten Substanz findet aber erst nach 7 Tagen statt.

In Abweichung von der ADA wurden die nach 7 Tagen aus dem destillierten Wasser genommenen Prüfkörper nochmals für drei Wochen in frisches destilliertes Wasser eingehängt.

Die Wasserlöslichkeit der Zemente, nach ADA bestimmt, schließt ein, daß durch den fehlenden Wasserwechsel während der Versuchsperiode eine zunehmende Sättigung des Wassers mit gelösten Stoffen eintritt, die das weitere In-Lösung-Gehen verlangsamt und schließlich stoppt. Aus dem Silikatzement wird vor allem Aluminiumphosphat herausgelöst. K.D.Jørgensen (1963) untersuchte diese Fehlermöglichkeit und zeigte graphisch, wie durch häufigen Wasserwechsel während einer Versuchsperiode die Löslichkeit der Zemente stark ansteigt. Die Bestimmung wird durch den öfteren Wasserwechsel komplizierter und zeitraubender.

Bestimmung der Säurekorrosion von Silikat- und Phosphatzementen mittels der Tropfmethode

Die Tropfmethode geht auf einen Vorschlag von K.D.Jørgensen (pers.M.) zurück. Wir untersuchten mit Hilfe der Tropfmethode die Korrosion von Silikat-

zementen und Phosphatzementen durch Säuren. In der vorliegenden Arbeit wird bei der Säurebetropfung der Zemente von Korrosion und nicht von Löslichkeit gesprochen. Die Bezeichnung Korrosion erscheint uns besser, da der Substanzverlust in den folgenden Versuchen nicht nur durch gelösten Zement bedingt ist, sondern sich auch aus weggeschwemmten Zementpartikelchen und der weggebürsteten erodierten Zementschicht, die der Oberfläche nur noch locker aufsaß, zusammensetzt. Zur Betropfung der Zemente wurden folgende Säuren benutzt:

1. 0,02 normale Salzsäure	pH 1,85
2. 0,02 normale Citronensäure	pH 2,57
3. 0,5 normale Milchsäure	pH 2,69

Die Tropfmethode beinhaltet, daß Säuren aus dünnen Kapillarglasröhrchen auf die Prüfkörper getropft werden. An einem Gestänge ist in einer Höhe von 1 m ein langgestrecktes Glasrohr angebracht, das 30 Ansatzstutzen für Kapillarglasröhrchen trägt. Die Kapillarglasröhrchen werden mit einer Gummimanschette am Ansatzstutzen befestigt. In der Mitte ist das Glasrohr kugelförmig nach oben hin erweitert. Dort hinein münden die Zuleitung und die Absaugvorrichtung. Eine elektrisch betriebene Pumpe pumpt aus einem Kunststoffkanister, in dem die Säure mittels eines Thermostaten auf 37°C gehalten wird, die Säure durch einen durchsichtigen Kunststoffschlauch in die kugelförmige Ausweitung des horizontal angebrachten Glasrohres. Jene füllt das Rohr und tropft mit einer Frequenz von 50 Tropfen pro Minute aus jedem Kapillaransatz. Die Tropfen fallen 1 m tief auf die Silikatzementprüfkörper. Pro Versuch wurden 30 Prüfkörper ein und desselben Zementfabrikates betropft, so daß unter jedes der 30 Kapillarröhrchen ein Zementkörper zu liegen kam. Die Prüfkörper liegen in Glaszylindern, die oben offen, am Boden aber eine kreisrunde Abflußöffnung besitzen. Die Säure trifft auf die Oberfläche der Zementkörper auf, strömt um sie herum und fließt nach unten ab. Durch diese Anordnung wird dafür gesorgt, daß ständig frische Säure zutropft, während die verbrauchte Säure nach unten abläuft. Die beschriebene Tropfanlage ist auf Abbildung 9 zu sehen. Die Prüfkörper haben einen Durchmesser von 1,95 cm und eine Höhe von 2 mm. Für die Korrosionsmenge ist die Oberfläche der Prüfkörper, die mit dem Korrosionsmedium in Berührung kommt, von wesentlicher Bedeutung.

Wie W.Ketterl (1961) feststellt, ist die Löslichkeit der Silikatzemente in bewegtem Wasser größer als im ruhenden Wasser. Die Korrosionsverluste werden bei der Tropfmethode zwangsläufig durch die Energie der fallenden Tropfen erhöht sein.

Die Silikatzemente und Phosphatzemente wurden mit Salzsäure eine Stunde betropft. Mit Citronensäure und Milchsäure wurden die Silikatzemente 5 Stunden, die Phosphatzemente eine Stunde betropft.

Zur Bestimmung der Korrosion wurden die Prüfkörper nach der einstündigen Verweildauer im Thermostaten bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit sofort gewogen. Diese erste Wägung ergibt das Feuchtgewicht der Prüfkörper. Danach wurden sie für eine bestimmte Zeit (siehe oben) betropft, 2 Stunden in einen Trockenschrank bei 100°C gelegt und getrocknet. Nach Entnahme wurden die Körper mit einer weichen Zahnbürste aus Dachshaar abgebürstet, um die oberflächliche korrodierte Substanz zu entfernen, und zum zweiten Mal gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Werten aus 1. und 2. Wägung ergibt einen Gewichtsverlust, der sich aus dem tatsächlichen Korrosionsverlust des Körpers durch die Betropfung und dem durch den zweistündigen Trockenvorgang zustande gekommenen Wasserverlust zusammensetzt. Zur Ausschaltung des Wasserverlustes wurden die Feuchtanfangsgewichte der Prüfkörper auf Trockengewichte umgerechnet. Dies geschah mit Hilfe der ermittelten Wasserverluste der Zementfabrikate in % ihrer Feuchtgewichte, welche durch zweistündiges Trocknen bei 100°C auftraten. (Siehe Bestimmung des Wasserverlustes der Zementfabrikate.) Zieht man von diesem Anfangstrockengewicht eines jeden Prüfkörpers das Gewicht des getrockneten, säurekorrodierten Prüfkörpers ab, so ergibt die Differenz die Säurekorrosion. Als Einheit für die Korrosion wählten wir Gramm. Zur Umrechnung in % wurde die Korrosionsmenge auf das Trockengewicht der Prüfkörper bezogen und nicht auf das Feuchtgewicht, wie das bei der ADA geschieht. Diese Prozentangabe ist folglich gegenüber der nach ADA für die Wasserlöslichkeit errechneten Prozentzahl erhöht, da die Korrosionsmenge auf das niedrigere Trockengewicht bezogen wurde. Bei der von uns verwandten Tropfmethode kommt es durch die Betropfung der Zemente mit ständig frischer Säure und Abfluß der verbrauchten Säure zu keiner Sättigung der Säurelösung, wie das bei der nach ADA geprüften Wasserlöslichkeit durch den fehlenden Wasserwechsel der Fall ist. Auch R.Glur (1962) und E.Köhler (1965) haben ihre Säurekorrosionsprüfungen noch ohne den ständigen Zufluß frischer Säure gemacht. Zwangsläufig mußte durch die fortschreitende Sättigung der Korrosionslösung der Substanzverlust im weiteren Versuchsablauf erniedrigt werden.

Die von uns durchgeführte Reinigung der getrockneten Prüfkörper von der lose aufsitzenden, spröden Oberflächenschicht erhöht die Korrosionsmenge dahingehend, daß nicht nur die weggeschwemmte Substanz als Korrosion zählt, sondern auch die kreidig veränderte, locker aufsitzende Schicht. Diese Schicht ist mürbe und nicht mehr widerstandsfähig. Es besteht kein Zweifel,

daß eine solchermaßen korrodierte Oberflächenschicht auch unter Mundverhältnissen durch die mechanischen Einwirkungen beim Kauakt und bei der Zahnreinigung entfernt wird.

Neu bei dieser Methode ist die Berechnung des Gewichtsverlustes. Da das Korrosionsmedium abfließt und nicht mehr zur Verfügung steht, wird die Korrosion durch Gewichtsabnahme des Prüfkörpers selbst bestimmt und nicht durch Eindampfen des Korrosionsmediums, wie man das bisher tat. Diese Art der Bestimmung erwies sich als notwendig. Für einen 5-stündigen Tropftest wurden 60 l angesetzte Säurelösung verbraucht, die wohl nur unter größtem technischem Aufwand hätten eingedampft werden können. Die hier angewandte Methode bot sich daher schon von selbst als die elegantere an.

Bestimmung der Wasserverluste der Zementfabrikate in % ihrer Feuchtgewichte durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C

Der Wasserverlust eines Zementfabrikates in % seines Feuchtgewichtes durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C wurde anhand von fünf Prüfkörpern bestimmt. Die Prüfkörper wurden eine Stunde nach Anmischbeginn einzeln gewogen und ihre Feuchtgewichte festgestellt. Dann kamen sie für 2 Stunden in einen Trockenschrank mit 100°C. Anschließend wurden sie wiederum gewogen. Die Differenz zwischen den 1. und 2. Wägungen ergibt den Wasserverlust in Gramm für jeden Prüfkörper. Die Wasserverluste in Gramm wurden dann in % der Prüfkörperfeuchtgewichte umgerechnet. Der Wasserverlust eines Zementfabrikates in % seines Feuchtgewichtes durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C wurde von uns als Durchschnittswert aus diesen 5 Wasserverlustbestimmungen errechnet. Auf diese Weise wurden für jedes Zementfabrikat die Wasserverluste bestimmt. Die Wasserverlustwerte wurden zur Bestimmung der Säurekorrosion gebraucht. Mit ihrer Hilfe wurden Prüfkörperfeuchtgewichte auf Trockengewichte umgerechnet.

Bestimmung der Citronensäurekorrosion von mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen

Nach dem ersten Wiegen nach 1-stündiger Verweildauer im Thermostaten wurden die Prüfkörper 15 Minuten in Aminfluoridlösung gelegt. Das Aminfluoridpräparat GA 297 wird von der GABA AG, Basel hergestellt und dient zur lokalen Schmelzfluoridierung. Der Hersteller gibt die Zusammensetzung von GA 297 wie folgt an: N,N',N'-Tri (polyoxyaethylen)-N-hexadecyl-propylen-diamin, dihydrofluoricum 14,0%, Oleylaminum hydrofluoricum 1,27 %,

Aromatica, Exip.ad solut. An die Lagerung in Aminfluoridlösung schloß sich eine 5-stündige Betropfung mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 an. Die Bestimmung der Korrosion erfolgte im weiteren Verlauf wie oben beschrieben.

Bestimmung der Druckfestigkeit

von Silikatzementen: Die Prüfkörper sollen Zylinder von 12 mm Höhe und 6 mm Durchmesser sein. Die Enden der Prüfkörper sollen flach und glatt sein, einander parallel und im rechten Winkel zur Zylinderachse stehen. Zur Herstellung wird eine Form benutzt. Drei Minuten nach Beginn des Anmischvorgangs wird die Stahlform mit eingefülltem Zement in einen Thermostaten mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit bei 37°C gestellt. Eine Stunde später, vom Anmischbeginn des Zementes aus gerechnet, werden die noch in den Formen befindlichen Silikatzementprüfkörper, nachdem die obere und untere Deckplatte entfernt worden sind, plan geschliffen (mit Siliziumkarbid und Wasser auf einer Metallscheibe). Die beschliffenen Prüfkörper werden aus der Form herausgelöst und in destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 37°C gelegt. Die Zeit, die zwischen Anmischbeginn und Druckfestigkeitsprüfung liegt, soll für Silikatzemente 24 Stunden betragen. Das bedeutet, daß der Silikatzementprüfkörper nach dem 1-stündigen Aufenthalt im Thermostaten 23 Stunden in destilliertem Wasser lagert. Die Prüfkörper werden nicht direkt im Druckfestigkeitsmeßgerät mit maximalem Druck belastet, sondern nach und nach mit 225 kg pro Minute. Es ist darauf zu achten, daß der Prüfkörper dauernd feucht ist. Der Druckfestigkeitswert ist gleich dem Mittelwert aus drei oder mehr Druckfestigkeitswerten von insgesamt fünf Prüfkörpern und soll auf 10 kg pro qcm aufgerundet werden. Wenn die Werte für einzelne Prüfkörper mehr als 15% unter den Durchschnittswert aus fünf Prüfkörpern fallen, sollen sie ausgespart werden und der Durchschnittswert der verbleibenden Prüfkörper soll genommen werden. Müssen mehr als zwei Prüfkörper verworfen werden, muß der Test wiederholt werden.

von Phosphatzementen: Die Druckfestigkeitsbestimmung von Phosphatzementen unterscheidet sich von der für Silikatzemente darin, daß die Prüfkörper schon 30 Minuten nach Anmischbeginn beschliffen und in destilliertes Wasser gelegt werden und außerdem erst nach 7 Tagen vom Anmischbeginn aus gerechnet auf Druckfestigkeit geprüft werden.

Die 15% unter dem Durchschnitt liegenden Druckfestigkeitswerte müßten laut ADA verworfen werden. Das wurde aber bei den von uns ermittelten Werten

nicht getan. Zwecks exakter statistischer Auswertung wurden die niedrigeren Druckfestigkeitsergebnisse mit in die statistischen Testmethoden hineingenommen. In "Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen (1960)" wird zu Streichungen von Extremwerten gesagt: "Streichungen von Extremwerten sind sehr beliebt, erfolgen oft stillschweigend und ohne statistische Prüfung. Dies sollte man verhindern, denn oft sind Extremwerte in gewissen Situationen die aufschlußreichsten Werte einer Stichprobe." Die Prüfkörperoberfläche ist 0,283 qcm groß, auf die auch die Druckbelastung entfällt (Oberfläche = r^2). Um die Druckbelastung auf 1 qcm zu beziehen, wurde die erhaltene Druckfestigkeit pro Prüfkörper mit 3,53 malgenommen. Es wurde für die Silikatzemente die Druckfestigkeit in Abweichung von der ADA nicht nur nach 24 Stunden, sondern auch nach 7 Tagen und 4 Wochen untersucht. Für die Phosphatzemente wurde die Druckfestigkeit nach 7 Tagen und zusätzlich nach 4 Wochen untersucht.

Die Prüfkörper werden bei der Druckfestigkeitsmessung vollkommen zerstört, so daß sie nur einmal verwendbar sind.

Bestimmung der Druckfestigkeit von frühzeitig in destilliertes Wasser gelegten Silikatzementen

Die Prüfkörper wurden laut ADA hergestellt und in Abweichung von ihr statt nach 1 Stunde nach 1/2 Stunde und im anderen Falle schon nach 1/4 Stunde Verweildauer im Thermostaten in destilliertes Wasser gelegt. Die nach ADA verlangte Verweildauer im Thermostaten bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit beträgt 1 Stunde. Die Druckfestigkeitsmessung erfolgte aber einheitlich 24 Stunden nach Anmischbeginn. Die Prüfkörper mit 1/4 Stunde Verweildauer im Thermostaten lagerten dementsprechend 23 3/4 Stunden in destilliertem Wasser, die mit 1/2 Stunde Abbindezeit 23 1/2 Stunden. Für Silicap maschinell angemischt und manuell angemischt wurden je Versuchsreihe 10 Prüfkörper, für die anderen Zemente je 5 Prüfkörper hergestellt.

Bestimmung der Druckfestigkeit von mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen

Die Prüfkörper wurden einmal 1/2 Stunde, das andere Mal 1 Stunde nach Anmischbeginn für 1 Stunde in die Aminfluoridlösung GA 297 gelegt. Danach verblieben sie bis zur Gesamtzeit von 24 Stunden nach Anmischbeginn in destilliertem Wasser. Die Druckfestigkeitsmessung schloß sich dann an. Für Silicap maschinell angemischt und manuell wurden wiederum je 10 Prüfkörper und für die anderen Zemente je 5 Prüfkörper hergestellt.

Mathematisch-statistische Methodik

Die erhaltenen Mittelwerte $\bar{x}$ für Löslichkeit, Korrosion und Druckfestigkeit der verschiedenen Zemente wurden innerhalb einer Versuchsgruppe mit Hilfe statistischer Methoden auf Unterschiede getestet. Die statistische Prüfung erfolgte mit Hilfe des t-Tests (Vergleich zweier Mittelwerte) und mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse (Vergleich mehrerer Mittelwerte).

S.Koller (1964) schreibt zum Vergleich zweier Mittelwerte (t-Test) folgendes:

"Vergleich zweier Mittelwerte

Die Beobachtungsreihen sind voneinander unabhängig. Ist nichts über das Grundkollektiv bekannt, so können zwei Hypothesen geprüft werden.

1. Die beiden Reihen können Stichproben aus demselben Kollektiv sein (bzw. aus zwei Kollektiven mit demselben Mittelwert und derselben Streuung). 2. Die beiden Reihen können Stichproben aus Kollektiven mit demselben Mittelwert, aber möglicherweise verschiedener Streuung sein.

1.) Die der Hypothese zugrunde liegende einheitliche Standardabweichung wird aus den Abweichungen der Einzelwerte von ihren beiden Mittelwerten geschätzt:

$$s^2 = \frac{Sx_1x_1 + Sx_2x_2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} \left[(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2 \right]$$

Dabei sind wegen der Benutzung von zwei Mittelwerten nur $f = n_1 + n_2 - 2$ Freiheitsgrade zu berücksichtigen. Der Standardfehler der Differenz der Mittelwerte ist

$$s \text{ Diff.} = s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

Die Prüfung erfolgte nach der t-Verteilung mit f Freiheitsgraden....."

Für den errechneten t-Wert (Prüfzahl t) wurde die zugehörige Signifikanzschranke (Grenzwert) der Studentverteilung in der Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen, Basel 1960, S.32-35, nachgeschaut. Der Grenzwert für t ist abhängig von den Freiheitsgraden ($n_1 + n_2 - 2$), der einseitigen (P) oder zweiseitigen ($2P$) Signifikanzwahrscheinlichkeit. Die errechnete Prüfzahl t wurde mit dem aus der Tabelle abgelesenen Grenzwert verglichen. Ist die Prüfzahl t größer als der Grenzwert bei $2P = 0,01$, so nennt man den Unterschied zwischen den Mittelwerten signifikant. Wenn die Prüf-

zahl t kleiner als der Grenzwert $2 P = 0,01$, aber größer als der Grenzwert bei $2 P = 0,05$ ist, so nennt man den Unterschied zwischen den Mittelwerten auffällig. Nicht auffällig ist der Unterschied, wenn die Prüfwahl unter dem Grenzwert bei $2 P = 0,05$ liegt.

$P = 0,01$: tatsächliche, einseitige Irrtums- oder Signifikanzwahrscheinlichkeit $\leq 1\%$

$2 P = 0,05$: tatsächliche, zweiseitige Irrtums- oder Signifikanzwahrscheinlichkeit $\leq 5\%$

f = Anzahl der Freiheitsgrade

Zum Vergleich mehrerer Mittelwerte dient die einfache Varianzanalyse. S.Koller (1964) gibt ein Schema an und schreibt dazu:

"Vergleich mehrerer Mittelwerte

Schema der einfachen Varianzanalyse (Streuungszerlegung)

in 1 Gruppen zu je k Werten

Art der Streuung	Summe der Abweichungsquadrate SAQ	Zahl der Freiheitsgrade f	Mittelwert der Abweichungsquadrate $MAQ = \frac{SAQ}{f}$	F
Zwischen den Gruppen (Reihen, Personen, Behandlungen usw.)	$k \cdot \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = S_1$	$(1 - 1) = f_1$	$\frac{S_1}{f_1} = s_1^2$	$\frac{s_1^2}{s_2^2}$
Innerhalb der Gruppen	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = S_2$	$1 \cdot (k - 1) = f_2$	$\frac{S_2}{f_2} = s_2^2$	
Insgesamt	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x})^2 = S_G$	$(1 \cdot k - 1)$		

Alle Vergleiche zwischen den verschiedenen MAQ werden grundsätzlich auf Einzelwertbasis durchgeführt; auch die aus Mittelwertstreuungen erhaltenen Werte werden auf Einzelwertbasis umgerechnet.

Bei der praktischen Berechnung empfiehlt es sich, mit den Summen zu arbeiten; dann ergibt sich

$$s_1 = \frac{1}{k} \sum_i X_{i.}^2 - \frac{1}{kl} X^2; \quad s_2 = \sum_{i,j} x_{ij}^2 - \frac{1}{k} \sum_i X_{i.}^2;$$

$$s_G = \sum_{i,j} x_{ij}^2 - \frac{1}{k \cdot l} X^2.$$

Der Prüfquotient (Prüfzahl) ist s_1^2 / s_2^2 . Für die Prüfzahl F wurde die obere Signifikanzschranke (Grenzwert) der F-Verteilung bei $P = 0,01$ und gleichfalls bei $P = 0,05$ in Abhängigkeit von f_1 und f_2 (f = Anzahl der Freiheitsgrade) abgelesen; und zwar in der Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen, Basel 1960, Seite 40 und 41.

Ist die Prüfzahl größer als der Grenzwert bei $P = 0,01$, so besteht ein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten. Ist die Prüfzahl kleiner als der Grenzwert bei $P = 0,01$ und größer als der bei $P = 0,05$, so besteht zwischen den Mittelwerten ein auffälliger Unterschied. Nicht auffällig ist der Unterschied, wenn die Prüfzahl t kleiner als der Grenzwert bei $P = 0,05$ ist.

Vertrauensbereiche

In einigen Fällen wurden für die Mittelwerte die Vertrauensbereiche berechnet. Die oberen und unteren Grenzen errechnen sich aus

$$\bar{x} \pm t_{0,01} \frac{s_{\bar{x}}}{\sqrt{n}} = \frac{S_{xx}}{(n-1)n}$$

$\bar{x}$ = Mittelwert, $t_{0,01}$ = Grenzwert der Prüfzahl t bei $2P = 0,01$, $s_{\bar{x}} =$ Standardfehler des Mittelwertes, S_{xx} = Summe der Abweichungsquadrate, Mo = obere Grenze des Vertrauensbereiches, Mu = untere Grenze des Vertrauensbereiches.

UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Die Standardkonsistenzen der einzelnen Zemente differieren nur geringfügig voneinander.

Silicap maschinell angemischt liegt in den Kapseln vordosiert vor, und zwar kommen auf 190 mg Pulver 77 mg Flüssigkeit. Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit beträgt 1,6/18°C. Rechnen wir die mg-Angabe der Flüssigkeit in ccm um, so ergibt sich, daß in den Silicapkapseln 190 g Pulver mit 0,048 ccm Flüssigkeit gemischt werden. Beziehen wir die Pulverangabe gemäß diesem Verhältnis auf 0,4 ccm Flüssigkeit, dann haben wir 1,58 g Pulver auf 0,4 ccm Flüssigkeit. Auf 0,05 g abgerundet, sind das 1,6 g Pulver.

Die vordosierte Pulvermenge des maschinell anzumischenden Silicap entspricht der Standardkonsistenz des manuell anzumischenden Silicap (Tabelle 2).

Wasserlöslichkeit von Silikat- und Phosphatzementen in % nach 24 Stunden, 7 Tagen und 4 Wochen

Die Wasserlöslichkeit wurde an allen in Tabelle 1 zusammengefaßten Zementen untersucht.

Wie schon ausgeführt, erfolgte die Löslichkeitsbestimmung nach verschiedenen Zeiten an den gleichen Prüfkörpern. Bei den Silikatzementen setzt sich der 7-Tages-Wert aus der Addition des 24-Stunden-Wertes und des 6-Tage-Wertes zusammen, der 4-Wochen-Wert aus der Addition des 24-Stunden-, 6-Tage- und 3-Wochen-Wertes. Bei den Phosphatzementen erfolgte die erste Bestimmung laut ADA nach 7 Tagen. Der 4-Wochen-Wert setzt sich daher aus dem 7-Tage-Wert und dem 3-Wochen-Wert zusammen. Das Wasser wurde während der einzelnen Versuchsperioden nicht gewechselt.

Die Silikatzemente und Phosphatzemente erfüllten die Anforderungen nach ADA. So liegt für Silikatzemente die Wasserlöslichkeit nach 24 Stunden nicht über 1%, für Phosphatzemente die Wasserlöslichkeit nach 7 Tagen nicht über 0,3%. Die Phosphatzemente sind deutlich geringer löslich als die Silikatzemente (Abb.1). Die Löslichkeitsmittelwerte der Zemente nach gleichen Versuchszeiten wurden mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse auf Unterschiede geprüft. Bei allen drei Versuchsgruppen mit Versuchszeiten von 24 Stunden, 7 Tagen und 4 Wochen ergab die Varianzanalyse einen signifikanten Unterschied.

Die Abbildung 1 gibt die Möglichkeit, den einen Zement gegen den anderen

zu betrachten und die Unterschiede zwischen den Zementen bildlich zu sehen. Die Löslichkeitsmittelwerte der Zemente nach einer 24-stündigen Versuchszeit weisen eine bestimmte Rangordnung auf. Super Syntrex und Silicap maschinell angemischt sind nur gering löslich gegenüber dem stark löslichen Silikatzement BS 58. Die gleiche Rangordnung findet sich bei den Löslichkeitsmittelwerten nach 7-tägiger und auch nach 4-wöchiger Versuchszeit wieder. Super Syntrex und Silicap maschinell angemischt sind wieder am geringsten löslich, während BS 58 die höchste Löslichkeit hat. Super Syntrex hat von allen Silikatzementen die geringste Wasserlöslichkeit, dicht gefolgt von Silicap maschinell angemischt. Silicap maschinell angemischt ist weniger löslich als Silicap manuell angemischt. Ein t-Test zwischen den Löslichkeitswerten nach 4-wöchiger Versuchsdauer ergab für Silicap maschinell angemischt eine auffällig niedrigere Löslichkeit als für Silicap manuell angemischt.

Von den beiden Phosphatzementen Tenet und Bayer Phosphatzement ist Tenet am wenigsten löslich.

Abbildung 1 zeigt, wie die Unterschiede zwischen den Löslichkeitswerten der Zemente innerhalb einer Versuchsgruppe mit länger werdender Versuchsdauer größer werden. Dies ist die Folge verschiedener Lösungstendenz, die sich schon durch die unterschiedlichen Löslichkeitswerte nach 24-stündiger Versuchszeit kundtut. K.D. Jørgensen (1963) stellte fest, daß relativ kleine Unterschiede in der Anfangslöslichkeit große Unterschiede in der Haltbarkeit von Silikatzementfüllungen auf die Dauer hervorrufen.

Die Unterschiede zwischen den nach 24 Stunden für die Zemente festgestellten Löslichkeitswerten sind also aufschlußreich für einen Qualitätsvergleich. Alle Voraussagen betreffs der Haltbarkeit der Zementfüllungen gelten aber nur für das Verhalten in destilliertem Wasser.

Säurekorrosion von Silikat- und Phosphatzementen

Die Silikatzemente Silicap maschinell angemischt, Boston, SS-White und Super Syntrex wurden auf Säurekorrosion untersucht, ebenfalls die Phosphatzemente Tenet und Bayer Phosphatzement.

Die Silikatzemente und Phosphatzemente wurden durch die Säuren stark korrodiert. Für die vier Silikatzemente beträgt der Korrosionsverlust durch 1-stündige Betropfung mit Salzsäure zwischen 6% und 12%, durch 5-stündige Betropfung mit Citronensäure zwischen 22% und 31%, durch 5-stündige Betropfung mit Milchsäure zwischen 5,5% und 11% des Prüfkörpertrockenge-

wichtiges (Abb. 15, 16 und 17). Für die beiden Phosphatzemente wurden folgende Korrosionsverluste gemessen: Für die 1-stündige Betropfung mit Salzsäure zwischen 6,4 und 6,7%, für die 1-stündige Betropfung mit Citronensäure zwischen 8 und 15,4% und für die 1-stündige Betropfung mit Milchsäure zwischen 1% und 1,5% des Prüfkörper-trockengewichtes (Abb. 21, 22 und 23).

Die Wasserlöslichkeiten nach ADA sind im Vergleich dazu minimal. Die Wasserlöslichkeit für 28 Tage in destilliertem Wasser gelagerte Silikatzemente beträgt zwischen 0,8% und 1,63%, für Phosphatzemente zwischen 0,03% und 0,4% des Prüfkörperfeuchtgewichtes.

Die Milchsäure als sehr schwache Säure greift die Silikatzemente und Phosphatzemente weniger stark an als dies Citronensäure und Salzsäure tun.

Der Vergleich der Ergebnisse der Wasserlöslichkeitsbestimmung mit denen der Säurekorrosionsbestimmung zeigt, daß die Wasserlöslichkeit der Zemente nach ADA keine Rückschlüsse auf das Verhalten der Zemente in Säuren zuläßt.

Boston, welcher bei der Wasserlöslichkeitsbestimmung von den oben angeführten Zementen die höchste Löslichkeit aufweist, liegt bei der Salzsäurebetropfung an zweitbesten Stelle. Super Syntrex und SS-White weisen für Salzsäure beide höhere Korrosionen als Boston auf, obgleich sie bei der Wasserlöslichkeit besser abschneiden und Super Syntrex von allen Zementen sogar die geringste Wasserlöslichkeit hat. Bei der Betropfung mit Citronensäure liegt Boston jedoch an letzter Stelle, während die Milchsäurebetropfung ihn wieder an die zweitbeste Stelle placiert, Super Syntrex dagegen an die letzte. Gleichbleibend niedrige Korrosionen für Salzsäure, Citronensäure und Milchsäure weist Silicap maschinell angemischt auf (Abb. 11, 12 und 13).

Für die Phosphatzemente Tenet und Bayer Phosphatzement wurde eine sehr hohe Korrosion durch Citronensäure festgestellt. Bayer Phosphatzement hat durch Citronensäure geringeren Korrosionsverlust als Tenet, während Tenet bei der Wasserlöslichkeitsbestimmung die geringste Löslichkeit aufweist. Bei der Milchsäurebetropfung schneidet Tenet als bester Phosphatzement ab (Abb. 18, 19 und 20). Die Phosphatzemente, die sich noch bei der Wasserlöslichkeit durch eine minimale Löslichkeit ausgezeichnet haben, sind bei der Säurebetropfung den Silikatzementen nicht mehr überlegen.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß sich die meisten Zemente, wenn man sie untereinander vergleicht, nicht gleichbleibend widerstandsfähig gegenüber den verschiedenen Korrosionsmedien verhalten. Zur spezifischen Aktivität der Säuren, Zemente zu korrodieren und zu lösen, tritt das wech-

selnde Vermögen der Zemente, den verschiedenen Säuren Widerstand zu leisten. Der brauchbarste Zement ist der, welcher sich gegenüber den anderen Zementen in den verschiedensten Korrosionsmedien als weitgehend bester bewährt hat. Selbstverständlich müssen, um ein absolutes Urteil abgeben zu können, auch andere Eigenschaften, wie Druckfestigkeit usw. untersucht werden.

Wasserverluste der Zementfabrikate in % ihrer Feuchtgewichte durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C

Die Silikatzemente Silicap maschinell angemischt, SS-White, Boston, Super Syntrex und die Phosphatzemente Tenet und Bayer Phosphatzement wurden auf ihren Wasserverlust durch 2-stündiges Trocknen im Trockenschrank bei 100°C hin untersucht. Die Wasserverluste für Silikatzemente betragen zwischen 9,3% und 10,5%, für Phosphatzemente zwischen 10,4% und 12,6% (Tabelle 6).

Citronensäurekorrosion von mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen

Die 15 Minuten in Aminfluorid GA 297 gelagerten Prüfkörper des Silikatzementes SS-White wiesen, nachdem sie 5 Stunden mit Citronensäure betropft worden waren, im Vergleich mit den nur mit Citronensäure betropften Prüfkörpern gleichen Fabrikates eine signifikante Korrosionsabnahme auf. Für die ebenfalls 15 Minuten mit Aminfluorid behandelten und danach 5 Stunden mit Citronensäure betropften Silicap-Prüfkörper (maschinell angemischt) ergab sich keine auffällige Korrosionsabnahme gegenüber den nur mit Citronensäure betropften Silicap-Prüfkörpern (Abb.14).

Druckfestigkeit der Silikat- und Phosphatzemente nach 24-stündiger, 7-tägiger und nach 4-wöchiger Lagerung in destilliertem Wasser

Alle in Tab.1 zusammengefaßten Zemente wurden auf Druckfestigkeit untersucht.

Die von der ADA für zahnärztliche Silikatzemente geforderte Mindestdruckfestigkeit von 1700kg/qcm nach 24 Stunden wurden von Boston nicht erreicht. Die von der ADA für zahnärztliche Zinkphosphatzemente geforderten 840 kg/qcm wurden von Bayer Phosphatzement nicht erreicht.

Die Druckfestigkeit stieg durch längere Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser signifikant für Silicap manuell angemischt, Silicap maschinell angemischt und SS-White an, auffällig für Tenet. Die Silikatzemente Boston, BS 58, Super Syntrex und Bayer Phosphatzement wiesen durch längere Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser keinen auffälligen Druckfestigkeitsanstieg auf (Abb.24).

Die höchsten Druckfestigkeitswerte wurden nach 4 Wochen dauernder Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser festgestellt. Der längere Kontakt des Zementes mit destilliertem Wasser bewirkt also bei einer Reihe von Zementen eine Aushärtung.

G.Block (1959) stellte eine Aushärtung von Zementen ebenfalls fest. Nach W.Ketterl (1961) werden die endgültigen Druckfestigkeitswerte etwa 4 Wochen nach dem Legen der Füllung erreicht.

Druckfestigkeit von frühzeitig in destilliertes Wasser gelegten Silikatzementen

Untersucht wurden die Silikatzemente Silicap maschinell angemischt, Silicap manuell angemischt, SS-White, Boston, BS 58 und Super Syntrex.

Wurde die im Thermostaten bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit laut ADA vorgeschriebene 1-stündige Verweildauer verkürzt und der Prüfkörper 1/2 und sogar schon 1/4 Stunde nach Anmischbeginn in destilliertes Wasser gelegt, so fand für Silicap maschinell angemischt und Silicap manuell angemischt eine auffällige Druckfestigkeitssteigerung statt (Abb.25). Für BS 58 war der Druckfestigkeitsanstieg durch frühzeitigen Kontakt der Prüfkörper mit destilliertem Wasser sogar signifikant. Die übrigen Zemente wiesen keinen auffälligen Druckfestigkeitsanstieg auf.

Nach diesen Ergebnissen schwächt der frühzeitige Kontakt der Silikatzemente mit destilliertem Wasser die Druckfestigkeit nicht, im Gegenteil, er erhöht sogar in einigen Fällen die Druckfestigkeit. Für Silicap maschinell angemischt und manuell angemischt fanden wir die höchste Druckfestigkeit bei Prüfkörpern, die nach 1/4 Stunde Verweildauer im Thermostaten in destilliertes Wasser gelegt wurden. Beachtenswert ist, daß bei BS 58 die größte Druckfestigkeit an Prüfkörpern gemessen wurde, die nach 1/2 Stunde mit Wasser in Berührung kamen. Die BS-58-Prüfkörper, die nach 1 Stunde und diejenigen, die schon nach 1/4 Stunde in destilliertes Wasser kamen, hatten dagegen niedrigere Druckfestigkeitswerte. Offensichtlich gibt es für jeden Zement einen ganz be-

stimmten Zeitpunkt, zu welchem er mit Wasser in Berührung kommen muß, um höchste Druckfestigkeitswerte zu erreichen.

In der konservierenden Zahnheilkunde werden zum Schutz der Silikatzementfüllungen vor frühzeitigem Wasserzutritt Lacke auf die frisch gelegten Füllungen aufgetragen. Es stellt sich die Frage, wie lange der Lack überhaupt den Speichel von der Silikatzementfüllung weghalten soll und wann der Speichel unbedingt mit der Silikatzementfüllung in Berührung kommen muß. Die oben angeführten Versuchsergebnisse zeigen, daß später Kontakt mit destilliertem Wasser bei einigen Zementen die Druckfestigkeit in negativem Sinne beeinflusst.

Nach W.Ketterl (1961) beträgt die unbedingt notwendige Erhärtungszeit der Silikatzemente, während der jeder Flüssigkeitszutritt verhütet werden muß, bei Omnifil und Terralux 5 Minuten, bei den übrigen Silikatzementen 8-10 Minuten. Der ungestörte Ablauf der Erhärtungszeit war bei unseren Versuchen gewährleistet, da die Prüfkörper frühestens 1/4 Stunde nach Anmischbeginn mit destilliertem Wasser in Berührung kamen.

Druckfestigkeit von mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen

Untersucht wurden die Silikatzemente Silicap maschinell angemischt, Silicap manuell angemischt, SS-White, Boston, BS 58 und Super Syntrex. Die 1/2 Stunde nach Anmischbeginn 1 Stunde mit Aminfluoridlösung behandelten Silikatzemente wiesen im Vergleich mit den nicht mit Aminfluorid behandelten Zementen teilweise eine Druckfestigkeitsabnahme auf. Diese war für Silicap maschinell angemischt signifikant, für Silicap manuell angemischt und BS 58 auffällig.

Die 1 Stunde nach Anmischbeginn 1 Stunde mit Aminfluorid behandelten Silikatzemente zeigten dagegen im Vergleich mit den nicht behandelten Zementen keine auffällige Druckfestigkeitsabnahme.

Die signifikanten und auffälligen Druckfestigkeitsabnahmen liegen bei den Versuchsreihen der Zemente, die schon 1/2 Stunde nach Anmischbeginn mit Aminfluorid behandelt wurden. Offensichtlich vermag das Aminfluorid gerade abgebundene Zemente eher zu schädigen als Zemente mit längerer Verweildauer im Thermostaten.

Zur Lösung der Frage, ob der Druckfestigkeitsabfall für jüngere mit Aminfluorid behandelte Prüfkörper größer ist als der für ältere, ebenfalls mit Aminfluorid behandelte Prüfkörper, wurde ein t-Test zwischen den Diffe-

renzen der Druckfestigkeiten gemacht. Und zwar wurden die Differenzen zwischen den Druckfestigkeiten der mit Aminfluorid und nicht mit Aminfluorid behandelten Prüfkörper ermittelt, einmal für die jüngeren Prüfkörper mit 1/2 Stunde Verweildauer im Thermostaten und das andere Mal für die älteren mit 1 Stunde Verweildauer. Die Mittelwerte der Druckfestigkeitsdifferenzen für Prüfkörper der beiden Altersgruppen wurden auf Unterschiede getestet. Dieser Test wurde nur an den Zementen Silicap maschinell und manuell angemischt gemacht. Für Silicap maschinell angemischt ergab der t-Test, daß die jüngeren Prüfkörper durch Aminfluorid in ihrer Druckfestigkeit auffällig stärker als die älteren Prüfkörper geschwächt werden.

Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß frisch abgebundene Silikatzemente noch zu größeren Austauschvorgängen befähigt sind als ältere. Offenbar können in einen Silikatzement auch nach dem Abbindevorgang Fluorionen eingebaut werden, die seine physikalischen Eigenschaften verändern.

DISKUSSION

Die Dauerhaftigkeit einer Silikatzementfüllung wird entscheidend von ihrem Verhalten in Säuren bestimmt. Niedrigen Wasserlöslichkeitswerten stehen hohe Korrosionswerte durch Säurebetropfung gegenüber. Vergleichen wir die von uns gefundenen Wasserlöslichkeitswerte der Silikatzemente untereinander, so stellen wir fest, daß z.B. Super Syntrex den niedrigsten Wert aufweist, gefolgt von Silicap maschinell angemischt. Boston hat gegenüber Super Syntrex, Silicap maschinell angemischt und SS-White die höchste Löslichkeit (Abb.1). Durch die Milchsäurebetropfung verschiebt sich dieses Bild jedoch völlig. Super Syntrex wird am stärksten von den untersuchten Silikatzementen korrodiert, während Silicap maschinell angemischt die niedrigste Korrosion hat. Boston weist eine niedrigere Korrosion als SS-White und Super Syntrex auf. Die Untersuchungen zeigten, daß sich die Zemente in Säuren völlig anders als in destilliertem Wasser verhalten. Der Zement, der eine niedrigere Wasserlöslichkeit als die anderen hat, zeigt in Milchsäure die höchste Korrosion. Die Verteilungsbilder sind für Citronensäure und Salzsäure wiederum verschiedenen (Abb. 11, 12 und 13).

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß man eine Aussage über die Güte eines Zementes im Vergleich zu anderen Zementen nur sehr schwer machen kann. Das Korrosionsverhalten der Zemente muß in den verschiedensten Korrosionsmedien geprüft werden, die unter Mundhöhlenbedingungen auf eine Zementfüllung einwirken können. Auf gar keinen Fall kann man allein auf Grund der Wasserlöslichkeitsbestimmung nach ADA eine Voraussage für die Lebensdauer des Zementes machen.

Die in der Einleitung erwähnten Untersuchungen einiger Autoren über verschiedene Anmischmethoden von Silikatzementen erbrachten ähnliche Ergebnisse. So sind die Druckfestigkeits- und Löslichkeitswerte der maschinell angemischten Zemente gegenüber denen der manuell mit dem Spatel angemischten Zemente nicht auffällig verschieden oder zeigen nur geringfügige Abweichungen.

Die von uns nach 4 Wochen gemessene Wasserlöslichkeit für Silicap maschinell angemischt und Silicap manuell angemischt ergab eine auffällig niedrigere Wasserlöslichkeit für den maschinell angemischten Silicap. Prozentual gesehen ist dieser Unterschied aber nur sehr gering.

Die Druckfestigkeitswerte nach 1 Tag, 7 Tagen und 28 Tagen Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser sind für Silicap maschinell angemischt und Silicap manuell angemischt ungefähr gleich (Abb.24).

Durch die längere Lagerung der Zemente in destilliertem Wasser steigerte sich die Druckfestigkeit. Diese Tatsache ist interessant im Hinblick auf die festgestellte Wasserlöslichkeit nach 4 Wochen. Trotz der langsam fortschreitenden Auflösung der Zemente nimmt die Druckfestigkeit in einem Aushärtungsprozeß über eine gewisse Zeit hinweg zu. Die von uns über einen Zeitraum von 4 Wochen festgestellten Gewichtsverluste sind also gleichzeitig mit einer Druckfestigkeitszunahme verbunden.

Laut ADA werden die Silikatzementprüfkörper erst 1 Stunde nach Anmischbeginn in destilliertes Wasser gelegt. Wir legten im Gegensatz dazu in einer besonderen Versuchsserie die Prüfkörper schon nach 1/2 und nach 1/4 Stunde in destilliertes Wasser. Der Druckfestigkeitsanstieg durch frühen Kontakt der Prüfkörper mit destilliertem Wasser war in einem Fall signifikant und in zwei Fällen auffällig. In keinem Fall zeigte sich ein Druckfestigkeitsabfall (Abb.25). Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß der Wasserzutritt zum Zement schon sehr früh erfolgen kann. In der eigentlichen Abbindephase muß aber der Silikatzement vor Wasserzutritt geschützt werden. Nach W.Ketterl (1961) darf in der Abbindephase auch kein Schutzlack aufgetragen werden. Er würde das Entweichen des frei beweglichen Wassers aus dem entstandenen Gel verhindern. Offenbar scheint es auf Grund unserer Untersuchung so zu sein, daß ein nach der Abbindezeit aufgetragener Schutzlack unnötig ist, wenn nicht sogar durch das Fernhalten des Wassers von der Silikatzementfüllung die Druckfestigkeit ungünstig beeinflusst wird.

Um festzustellen, ob Silikatzemente nach der Abbindezeit zu Austauschvorgängen mit Aminfluorid befähigt sind, wurden SS-White und Silicap maschinell angemischt 1 Stunde nach Anmischbeginn für 15 Minuten in Aminfluoridlösung gelegt und dann erst mit Zitronensäure betropft. SS-White zeigte nach Aminfluoridbehandlung eine signifikant erniedrigte Korrosion, während dies bei Silicap maschinell angemischt nicht festgestellt werden konnte (Abb.14). Offenbar können nach dem Abbindevorgang Fluorionen in den Zement eingebaut werden und die mechanischen Eigenschaften bei zumindest einem Teil der Zemente verändern. Die Herabsetzung der Korrosion von Silikatzementen durch Aminfluorid gleicht der Schmelzfluoridierung. Da bei der Schmelzfluoridierung an den Zähnen vorhandene Silikatzementfüllungen mit fluoridiert werden, sind unsere Versuche mit Aminfluoridbehandlung von Zementen auch von klinischem Interesse.

Weiterhin wurde die Auswirkung der Aminfluoridbehandlung von abgebundenen Silikatzementprüfkörpern auf die Druckfestigkeit untersucht (Abb. 26). Die Druckfestigkeit wurde durch Aminfluorid für Silicap manuell angemischt signifikant und für Silicap maschinell angemischt und BS 58 auffällig erniedrigt. Dieses Ergebnis beweist, daß die Silikatzemente auch nach der Abbindezeit noch zu Umbauvorgängen befähigt sind und Fluorionen in ihre Struktur einbauen können.

ZUSAMMENFASSUNG

An einer Auswahl von Silikat- und Phosphatzementen (Tabelle 1) wurde eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen durchgeführt. Die Zemente wurden auf ihre Wasserlöslichkeit, auf ihre Korrosion durch Salzsäure, Citronensäure, Milchsäure und auf ihre Druckfestigkeit geprüft. Darüber hinaus wurde die Auswirkung einer Aminfluoridbehandlung von abgebundenen Silikatzementen auf ihr Korrosionsverhalten und auf ihre Druckfestigkeit untersucht. Dazu verwendeten wir das Aminfluoridpräparat GA 297, welches von der GABA AG, Basel hergestellt wird.

Als Prüfvorschriften verwendeten wir die "American Dental Association Specification No. 8 for Dental Zinc Phosphate Cement (First revision, approved July 1938. Reviewed 1955)" und die "American Dental Association Specification No. 9 for Dental Silicate Cement (Second revision, approved December 1962. Effective December 1, 1963)". Bezugnehmend auf die beiden genannten Prüfvorschriften verwendeten wir die Abkürzung ADA.

Die Anmischung der Zemente erfolgte in allen Versuchen laut ADA-Vorschrift manuell mit dem Spatel. Nur der Silikatzement Silicap, ein Produkt der Firma Vivadent Schaan, Liechtenstein, bildete eine Ausnahme. Er wurde zur Herstellung der Prüfkörper für die Wasserlöslichkeits- und Druckfestigkeitsbestimmung vergleichsweise manuell und maschinell angemischt. Die Silicap-Prüfkörper zur Bestimmung der Säurekorrosion wurden nur maschinell angemischt. Zur maschinellen Anmischung benutzten wir das Mischgerät Silamat. Der Silikatzement Silicap wurde von der Firma Vivadent speziell zur maschinellen Anmischung entwickelt. Diese Anmischmethode verdient Beachtung, da sie Zementmassen gleichbleibender Konsistenz in kurzer Zeit liefert. Zur Kenntlichmachung der Anmischungsart haben wir bei der Nennung des Silikatzementes Silicap jeweils manuell angemischt und maschinell angemischt hinzugesetzt. Für die übrigen nur manuell angemischten Zemente haben wir auf den Zusatz "manuell angemischt" verzichtet.

Die Ergebnisse wurden mittels der einfachen Varianzanalyse und des t-Tests statistisch ausgewertet. In den vorliegenden Resultaten (Tabelle 1-15) sind die Mittelwerte aus den Einzelwerten der Versuchsreihen, die zugehörigen Standardabweichungen, die Anzahl der Prüfkörper pro Versuchsreihe und die Ergebnisse der statistischen Auswertung zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht wurden diese (Abb. 1-26) graphisch dargestellt.

Die Wasserlöslichkeitsbestimmung erfolgte laut ADA an den Silikatzementen Silicap manuell angemischt, Silicap maschinell angemischt, SS-White, Boston, BS 58, Super Syntrex und an den Phosphatzementen Tenet und Bayer Phosphatzement. Für jeden Zement wurden vier Bestimmungen angesetzt, also insgesamt 32. Alle Zemente erfüllten die Anforderungen laut ADA. Für Silikatzemente liegt die Wasserlöslichkeit nach 24 Stunden nicht über 1%, für Phosphatzemente die Wasserlöslichkeit nach 7 Tagen nicht über 0,3%. Die Phosphatzemente sind in destilliertem Wasser deutlich geringer löslich als die Silikatzemente. Die Löslichkeitsbestimmung nach verschiedenen Zeiten ergab, daß die sich nach 24 Stunden Versuchsdauer durch die Löslichkeitsunterschiede der Zemente ergebende Rangordnung auch nach 7-tägiger und 4-wöchiger Versuchsdauer unverändert bleibt. Silicap maschinell angemischt ist auffällig geringer löslich als Silicap manuell angemischt (Tabelle 3, 4 und Abb. 1).

Die Korrosion der Zemente durch Säuren wurde mittels der von K.D. Jørgensen empfohlenen Tropfmethode bestimmt (S. 11 f.). Betropft wurden die Silikatzemente Silicap maschinell angemischt, SS-White, Boston, Super Syntrex und die Phosphatzemente Tenet und Bayer Phosphatzement. Betropft wurde mit

1.	0,02 n Salzsäure	pH 1,85
2.	0,02 n Citronensäure	pH 2,57
3.	0,05 n Milchsäure	pH 2,69

Die Silikatzemente wurden mit Salzsäure jeweils 1 Stunde, mit Citronensäure und Milchsäure jeweils 5 Stunden behandelt. Die Phosphatzemente wurden mit den drei Säuren jeweils 1 Stunde betropft. Pro Versuchsreihe wurden 30 Prüfkörper verwendet, insgesamt 540. Die Einzelwerte haben wir in Tabelle 5 auszugsweise angeführt. Zur statistischen Auswertung zogen wir die Einzelwerte aller Versuchsreihen heran (Tabelle 7 und 9). Die Streuung der Korrosionswerte einer jeden Versuchsreihe geben Abb. 2 bis 7 wieder.

Den niedrigen Wasserlöslichkeitswerten der Zemente stehen hohe Säurekorrosionswerte gegenüber. Produkte, welche im Verhältnis zu anderen Zementen in destilliertem Wasser sehr niedrige Löslichkeiten aufweisen, können in Säuren verhältnismäßig hohe Gewichtsverluste durch Korrosion haben, wie z.B. Super Syntrex. Super Syntrex weist in destilliertem Wasser die geringste Wasserlöslichkeit von allen Silikatzementen, in Milchsäure dagegen die höchste Korrosion auf. Die Salzsäure- und Citronensäurekorrosion ergab dagegen für die Silikatzemente wiederum andere Verteilungsbilder. (Abb. 11, 12 u. 13). Sehr niedrige Korrosionsverluste durch alle drei Säuren, im Vergleich zu den anderen Silikatzementen, hatte Silicap maschinell angemischt.

Aus dem Vergleich der Abb. 18, 19 und 20 mit den Abb. 11, 12 und 13 ergibt sich, daß die Phosphatzemente Tenet und Bayer Phosphatzement gleichfalls wie die Silikatzemente durch Säuren stark angegriffen werden.

Der Silikatzement Silicap maschinell angemischt hat nach 1-stündiger Betropfung mit Salzsäure eine Korrosion von 0,078 g, während Tenet und Bayer Phosphatzement nach der gleichen Betropfungszeit eine solche von 0,101 g und 0,104 g haben. Die Korrosion der Silikat- und Phosphatzemente durch Citronensäure läßt sich nicht so einfach vergleichen, weil wir die Silikatzemente 5 Stunden und die Phosphatzemente 1 Stunde betropften. Die Korrosion für Silicap maschinell angemischt beträgt hierbei 0,288 g, während die Korrosion für Tenet 0,238 g beträgt. Unter der Annahme, daß die Korrosion für Tenet nach 5 Stunden fünfmal größer als nach 1 Stunde ist, ein lineares Fortschreiten der Korrosion vorausgesetzt, erhalten wir den stattlichen Verlust von 1,190 g. Während der ersten Stunden nach Anmischbeginn verläuft nach unseren Erfahrungen die Korrosion durch Säuren bis auf geringe Abweichungen linear. Die Phosphatzemente sind den Silikatzementen bei der Betropfung mit Säuren nicht mehr überlegen, während sie dies bei der Löslichkeitsbestimmung in destilliertem Wasser noch deutlich waren. Die Wasserlöslichkeitsbestimmung nach ADA gibt also keinen Hinweis, ob ein Zement im Verhältnis zu anderen bei Säureeinwirkung geringe oder eine große Korrosion hat. Damit scheidet eine Beurteilung der Resistenz verschiedener Zemente gegen Auflösung unter Mundhöhlenbedingungen allein auf Grund der Wasserlöslichkeitsbestimmung nach der ADA aus.

In den Abb. 15, 16, 17, 21, 22 und 23 wurden die Korrosionsverluste der Zemente durch Säuren mit den Wasserlöslichkeitswerten zur besseren Übersicht zusammengefaßt. Die Silikatzemente Silicap maschinell angemischt und SS-White wiesen, nachdem sie vor der Betropfung mit Citronensäure 1/4 Stunde in Aminfluorid gelegen hatten, im Vergleich zu den nicht mit Aminfluorid behandelten Prüfkörpern niedrigere Korrosionsverluste durch Citronensäure auf. SS-White wurde nach Aminfluoridbehandlung signifikant geringer korrodiert, während für Silicap maschinell angemischt der Unterschied nicht auffällig war. (Tabelle 8 und Abb. 8 und 14). Pro Versuchsreihe wurden wiederum je 30 Prüfkörper verwendet.

Die Druckfestigkeitsbestimmung laut ADA wurde an den gleichen Silikat- und Phosphatzementen durchgeführt, für die auch die Wasserlöslichkeitsbestimmung gemacht wurde. Die Messungen erfolgten nach 24 Stunden, 7 Tagen und nach 4 Wochen. Für Silicap maschinell angemischt, Silicap manuell angemischt wurden je Versuchsreihe 10, für die anderen Zemente je Versuchs-

reihe 5 Prüfkörper hergestellt, insgesamt 150. Der Silikatzement Boston lag unter den von der ADA nach 24 Stunden geforderten 1700 kg/qcm. Er erreichte nur 1480 kg/qcm. Die höchsten Werte erzielte der Silikatzement Silicap manuell angemischt mit 2400 kg/qcm nach 24 Stunden, 2600 kg/qcm nach 7 Tagen und 2860 kg/qcm nach 4 Wochen. Silicap maschinell angemischt hatte gleichfalls hohe Druckfestigkeitswerte (Tabelle 10). Die für die Phosphatzemente geforderten 840 kg/qcm nach 7 Tagen wurden von Bayer Phosphatzement nicht erreicht. Für ihn wurden nach 7 Tagen nur 570 kg/qcm gemessen. Tenet verzeichnete dagegen mit 1300 kg/qcm nach 7 Tagen eine mehr als doppelt so hohe Druckfestigkeit wie Bayer Phosphatzement (Tabelle 11). Für die 4 Wochen in destilliertem Wasser gelagerten Zementprüfkörper wurden die höchsten Druckfestigkeiten gemessen. Die Druckfestigkeiten der Zemente nehmen durch längere Lagerung in destilliertem Wasser zu. Die statistische Auswertung ergab für Silicap manuell angemischt, Silicap maschinell angemischt und SS-White eine signifikante Druckfestigkeitszunahme und für Tenet eine auffällige. Bei den übrigen Zementen war diese nicht auffällig (Abb.24).

In einer anderen Versuchsserie zur Messung der Druckfestigkeit von Silikatzementen nach 24 Stunden wurde die von der ADA vorgeschriebene 1-stündige Verweildauer im Thermostaten bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, vom Anmischbeginn ab gerechnet, abgekürzt. Wir legten die Prüfkörper 1/4 und 1/2 Stunde nach Anmischbeginn in destilliertes Wasser, um zu sehen, in welcher Weise ein frühzeitiger Wasserzutritt die Druckfestigkeit beeinflusst. Zu dieser Versuchsserie gehörten Silicap manuell angemischt, Silicap maschinell angemischt, SS-White, Boston, BS 58 und Super Syntrex. Für Silicap manuell angemischt und Silicap maschinell angemischt wurden je Versuchsreihe 10, für die übrigen Zemente je Versuchsreihe 5 Prüfkörper hergestellt. Der frühe Kontakt mit Wasser bewirkte bei BS 58 eine signifikante Druckfestigkeitssteigerung, bei Silicap manuell angemischt und maschinell angemischt eine auffällige Druckfestigkeitserhöhung. Bei den anderen Zementen waren festgestellte Druckfestigkeitssteigerungen nicht auffällig (Tabelle 12 und Abb.25). Dieses Ergebnis scheint gegen eine Verwendung von Schutzlacken bei frisch gelegten Silikatzementfüllungen zu sprechen, da, wie unsere Untersuchungen zeigen, bei einer Reihe von Zementen ein früher Wasserzutritt sich im Sinne einer Druckfestigkeitssteigerung auswirkt. Der Schutzlack verhindert aber gerade diesen günstigen frühzeitigen Wasserzutritt.

Abgebundene Druckfestigkeitsprüfkörper der Silikatzemente Silicap manuell angemischt, Silicap maschinell angemischt, SS-White, Boston, BS 58 und

Super Syntrex wurden von uns mit Aminfluorid behandelt. Für Silicap manuell angemischt und Silicap maschinell angemischt wurden wiederum je 10 Prüfkörper, für die anderen Zemente je 5 Prüfkörper hergestellt. In einigen Fällen zeigte es sich, daß die Aminfluoridbehandlung von frisch abgebundenen Silikatzementprüfkörpern die Druckfestigkeit herabsetzt. Die Druckfestigkeitserniedrigung war für Silicap maschinell angemischt signifikant, für Silicap manuell angemischt und BS 58 auffällig. (Tabelle 13 und Abb.26). Die Aminfluoridbehandlung von schon länger abgebundenen Silikatzementen ergab keine auffällige Druckfestigkeitserniedrigung (Tabelle 14). Für Silicap maschinell angemischt wurde nachgewiesen, daß Aminfluorid jüngere Prüfkörper eher schädigt als ältere (Tabelle 15).

Auch nach dem Abbindevorgang der Silikatzemente können offenbar Fluoriden in den Zement eingebaut werden und die mechanischen Eigenschaften verändern. Wir konnten nachweisen, daß die Fluorbehandlung die Silikatzemente gegen Korrosion widerstandsfähiger macht, die Druckfestigkeit aber erniedrigt. Bei einer Fluoridierung der Zähne zur Schmelzhärtung durch Bildung von Fluorapatit aus Gründen der Kariesprophylaxe werden vorhandene Silikatzementfüllungen mit fluoridiert. Ob die kurzen Einwirkungszeiten bei der Schmelzfluoridierung ausreichen, auch die mechanischen Eigenschaften der Silikatzemente meßbar zu verändern, bleibt dahingestellt.

Zum Schluß möchten wir darauf hinweisen, daß ein in der Praxis zu verwendender, brauchbarer Zement viele gute mechanische Eigenschaften haben muß. Eine geringe Korrosion in Säuren und eine große Druckfestigkeit sind Voraussetzung für eine lange Lebensdauer. Die Tatsache, daß die untersuchten Silikatzemente nach 5-stündiger Betropfung mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 Korrosionen von 22% bis 31% ihres Ausgangsgewichtes aufweisen, ist enttäuschend. Die Betropfung mit 0,5 n Milchsäure pH 2,69 über einen Zeitraum von 5 Stunden ergab geringere Korrosion als bei der Citronensäurebetropfung, aber immerhin noch Korrosionsverluste von 5% bis 11%. (Abb. 16 und 17). B.Bock (1965) beurteilte 372 Füllungen an 100 Patienten. Von den Füllungen, die über 3 Jahre im Mund waren, waren 49% am Rande ausgebrochen und 30% nur noch Reste.

Alle diese Zahlen zeigen, daß die heutige Beschaffenheit der Silikatzemente noch nicht ausreichend ist und verbessert werden muß. Nach unseren Ergebnissen muß vor allem die Korrosion der Zemente durch Säuren erniedrigt werden.

+ +

+

Tabelle 1. Zu den Untersuchungen verwendete Zemente.

Zemente 1.) - 6.) sind Silikatzemente und 7.) - 8.) Phosphatzemente.

	Zemente	Hersteller	Angaben über:		Farben
			Pulver	Flüssigkeit	
1.)	Silicap manuell angemischt	Vivadent Schaan, Liech- tenstein	486	517	26
2.)	Silicap maschinell angemischt	Vivadent Schaan, Liech- tenstein			20
3.)	SS-White	SS-White Den- tal Mfg.Co. Philadelphia	9666422C	20164121	1 Pale yellow
4.)	Boston	Süd-Dental Walter Bö- nigk	-----	-----	hell elfen- bein
5.)	BS 58	Bayer-Lever- kusen	25/50/119 3x8	24/65/1190 1 U 4	3
6.)	Super Syntrex	Gebr.De Trey A.G.Zürich	B.F.D.2	E A 1	3 hellgelb
7.)	Tenet	Vivadent Schaan, Liech- tenstein	464	455	1 weiß
8.)	Bayer Phosphat- zement	Bayer Lever- kusen	75/25/1188	3049 3 W	-----

Tabelle 2. Standardkonsistenzen für Silikat- und Phosphatzemente.

Zemente 1.) - 6.) sind Silikatzemente und 7.) - 8.) Phosphatzemente.

Zemente	Standardkonsistenz
1.)Silicap manuell angemischt	1,6 g
2.)Silicap maschinell angemischt	1,6 g
3.)SS-White	1,5 g
4.)Boston	1,5 g
5.)BS 58	1,5 g
6.)Super Syntrex	1,55g
7.)Tenet	1,4 g
8.)Bayer Phosphatzement	1,4 g

Tabelle 3. a.) Wasserlöslichkeit in % nach 1 Tag
b.) Wasserlöslichkeit in % nach 7 Tagen
c.) Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen

Die Wasserlöslichkeitsmittelwerte der Zemente wurden innerhalb der Versuchsgruppen a.), b.) und c.) mittels der einfachen Varianzanalyse auf Unterschiede getestet.
Mo = obere Grenze des Vertrauensbereiches, Mu = untere Grenze des Vertrauensbereiches.

Zemente	Anzahl Prüf- körper n	Mittel- wert $\bar{x}$ in %	Stan- dardab- weichung s in %	Prüf- zahl F	Grenz- wert d. Prüf- zahl F mit P=0,01 F _{0,01}	Grenz- wert d. Prüf- zahl F mit P=0,05 F _{0,05}	Mo % Mu %
a.) Silicap manu- ell angem.	4	0,43	0,01	72,79 signi- fikan- ter Un- ter- schied	4,25	2,77	0,46 0,40
Silicap ma- schinell angem.	4	0,40	0,03				0,47 0,33
SS-White	4	0,49	0,02				0,54 0,45
Boston	4	0,57	0,03				0,64 0,51
BS 58	4	0,65	0,03				0,70 0,59
Super Syntrex	4	0,38	0,02				0,43 0,33
Tenet	4	-	-				-
Bayer Phos- phatzement	4	-	-				-
b.) Silicap manu- ell angem.	4	0,81	0,02	315 signi- fikan- ter Un- ter- schied	3,5	2,77	0,86 0,76
Silicap ma- schinell angem.	4	0,76	0,06				0,90 0,63
SS-White	4	0,86	0,03				0,92 0,80
Boston	4	0,94	0,03				1,02 0,86
BS 58	4	1,16	0,07				1,32 0,99
Super Syntrex	4	0,63	0,04				0,72 0,54
Tenet	4	0,03	0,01				0,04 0,02
Bayer Phos- phatzement	4	0,28	0,04				0,37 0,19
c.) Silicap manu- ell angem.	4	1,15	0,03	241,3 signi- fikan- ter Un- ter- schied	3,5	2,77	1,22 1,08
Silicap ma- schinell angem.	4	1,04	0,07				1,21 0,87
SS-White	4	1,19	0,06				1,32 1,06
Boston	4	1,26	0,03				1,33 1,19
BS 58	4	1,62	0,12				1,90 1,34
Super Syntrex	4	0,82	0,04				0,92 0,72
Tenet	4	0,03	0,01				0,05 0,02
Bayer Phos- phatzement	4	0,40	0,08				0,59 0,20

Tabelle 4. t-Test zum Vergleich der Löslichkeitsmittelwerte der beiden Silikatzemente Silicap manuell angemischt und Silicap maschinell angemischt. Die Mittelwerte in % gelten für die Löslichkeitsbestimmung nach 28 Tagen. f = Anzahl der Freiheitsgrade, Mo = obere Grenze des Vertrauensbereiches, Mu = untere Grenze des Vertrauensbereiches.

Zemente	Anzahl d. Prüf- körper i. d. Ver- suchs- reihe	Mittel- wert	Stan- dardab- wei- chung	Prüf- zahl	Grenz- wert d. Prüf- zahl t mit 2P=0,01 für f=6 to,01	Grenz- wert d. Prüf- zahl t mit 2P=0,05 für f=6 to,05	Mo % Mu %
Silicap manu- ell angemischt	4	1,15	0,03	2,82	3,70	2,45	1,22 1,08
Silicap maschi- nell angem.	4	1,04	0,07	auffäl- liger Unter- schied			1,21 0,87

Abb. 1. Wasserlöslichkeitsmittelwerte der Silikat- und Phosphatzemente in %.

- Wasserlöslichkeitsmittelwerte der Zemente in % nach 1 Tag; signifikanter Unterschied.
- ◐ Wasserlöslichkeitsmittelwerte der Zemente in % nach 7 Tagen; signifikanter Unterschied.
- Wasserlöslichkeitsmittelwerte der Zemente in % nach 28 Tagen; signifikanter Unterschied.

a, b Zwischen Zement a und b besteht ein auffälliger Unterschied.

Die senkrecht durch die Kreise verlaufenden Striche stellen die Vertrauensbereiche der Mittelwerte dar.

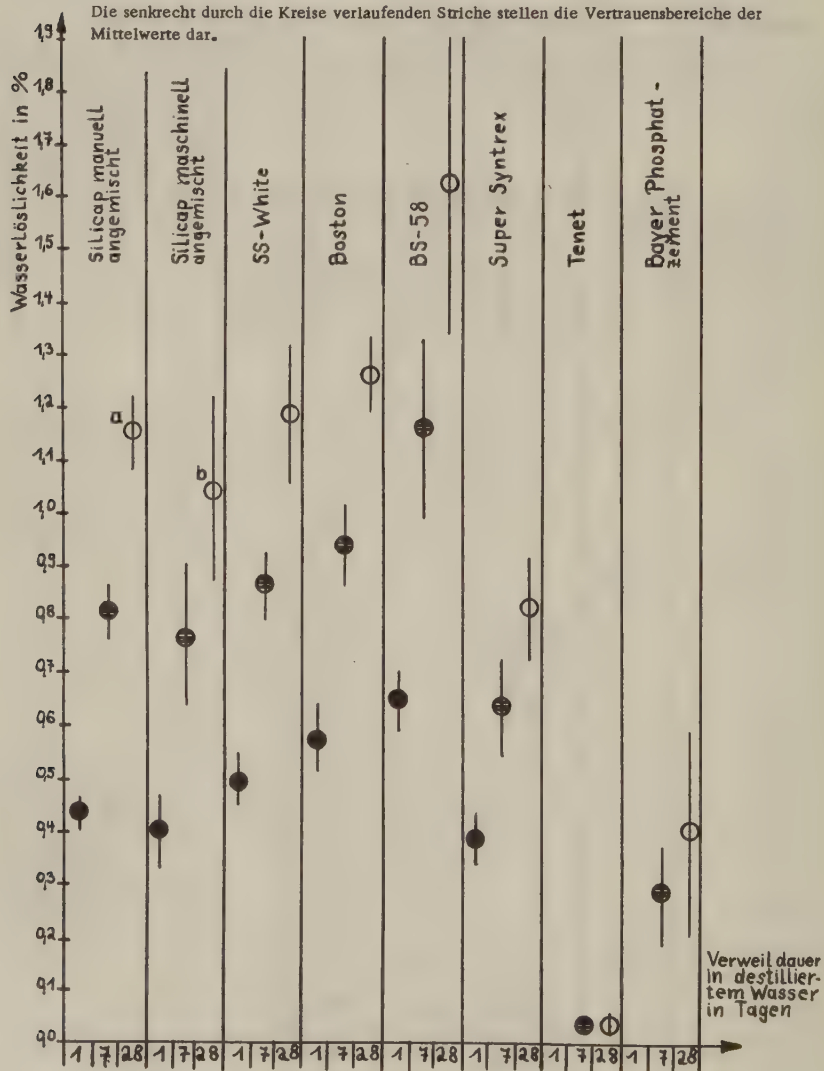


Tabelle 5. Die Korrosionswerte von 30 Prüfkörpern des Silikat-zementes Silicap maschinell angemischt durch 1-stündige Betropfung mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85. Diese Tabelle steht als Beispiel für die anderen insgesamt 20 Versuchsreihen zu je 30 Prüfkörpern. Für die statistische Auswertung und Errechnung der Mittelwerte wurden die übrigen Einzelwerte selbstverständlich herangezogen.

Feuchtgewicht	Mittels des Wasserverlustwertes auf Trockengewicht umgerechnetes Feuchtgewicht	Gewicht des mit Salzsäure be-tropften Prüf-körpers nach 2-stündigem Trocknen im Trockenschrank bei 100 °C	Korrodierte Substanz
in g	in g	in g	in g
1. 1,5037	1,3635	1,2948	0,0687
2. 1,3331	1,2088	1,1318	0,0770
3. 1,4631	1,3267	1,2479	0,0788
4. 1,4372	1,3032	1,2221	0,0811
5. 1,3300	1,2060	1,1179	0,0881
6. 1,4224	1,2898	1,2178	0,0720
7. 1,3804	1,2515	1,1655	0,0860
8. 1,3965	1,2562	1,2034	0,0628
9. 1,5378	1,3944	1,3341	0,0603
10. 1,4003	1,2693	1,2008	0,0690
11. 1,4200	1,2676	1,2118	0,0758
12. 1,4446	1,3099	1,2388	0,0711
13. 1,4047	1,2737	1,1883	0,0854
14. 1,5493	1,4049	1,3329	0,0720
15. 1,3700	1,2423	1,1728	0,0695
16. 1,4158	1,2638	1,1988	0,0850
17. 1,3373	1,2609	1,1864	0,0745
18. 1,2779	1,1887	1,0709	0,0878
19. 1,4466	1,3062	1,2287	0,0775
20. 1,3000	1,2540	1,1729	0,0811
21. 1,4070	1,3492	1,2703	0,0789
22. 1,4093	1,3505	1,2706	0,0799
23. 1,4698	1,3327	1,2614	0,0713
24. 1,4004	1,2699	1,1895	0,0804
25. 1,4320	1,2885	1,2172	0,0813
26. 1,2848	1,1650	1,0799	0,0851
27. 1,2928	1,1722	1,0830	0,0892
28. 1,2960	1,1752	1,0922	0,0830
29. 1,4603	1,3232	1,2427	0,0815
30. 1,2900	1,1698	1,0823	0,0870

Tabelle 6. Wasserverluste von Silikat- und Phosphatzementen in % ihrer Feuchtgewichte durch 2-stündiges Trocknen bei 100°C. Die Wasserverlustwerte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Wasserverlustbestimmungen.

5 Wasse

	Feuchtgewicht der Prüfkörper nach 1-stündiger Ver- weildauer in Thermostaten bei 37°C und 100 % rela- tiver Luft- feuchtigkeit	Gewicht der Prüfkörper nach 2-stün- digem Trock- nen im Trocken- schrank bei 100°C	Gewichtsdiffe- renz zwischen Feuchtgewicht und Gewicht n. 2-stündigem Trocknen im Trocken- schrank bei 100°C ergibt den Wasserver- lust	Wasserver- lust in % des Feucht- gewichtes ausgedrückt
	in g	in g	in g	
Silicap ma- schinell angemischt	1. 1,3332 2. 1,4327 3. 1,2136 4. 1,3727 5. 1,4934	1,2100 1,2986 1,0967 1,2447 1,3580	0,1232 0,1341 0,1169 0,1280 0,1354	9,242 9,358 9,629 9,325 9,069
				9,324 Mittelwert
SS_White	1. 1,3454 2. 1,2734 3. 1,3096 4. 1,3519 5. 1,3214	1,2064 1,1390 1,1717 1,2086 1,1840	0,1390 0,1344 0,1379 0,1433 0,1374	10,335 10,558 10,526 10,599 10,401
				10,488 Mittelwert
Boston	1. 1,2630 2. 1,3550 3. 1,3080 4. 1,2874 5. 1,3055	1,1445 1,2285 1,1848 1,1643 1,1800	0,1185 0,1265 0,1232 0,1231 0,1255	9,383 9,336 9,419 9,565 9,614
				9,463 Mittelwert
Super Syn- trex	1. 1,4418 2. 1,3606 3. 1,2061 4. 1,3246 5. 1,2950	1,2985 1,2255 1,0845 1,1928 1,1684	0,1433 0,1351 0,1216 0,1318 0,1266	9,938 9,927 10,083 9,947 9,786
				9,936 Mittelwert
Tenet	1. 1,5425 2. 1,7360 3. 1,7900 4. 1,7966 5. 1,7584	1,3469 1,5228 1,5600 1,5682 1,5379	0,1956 0,2132 0,2300 0,2284 0,2169	12,676 12,281 12,849 12,710 12,359
				12,575 Mittelwert
Bayer Phos- phatzement	1. 1,7407 2. 1,7492 3. 1,6767 4. 1,8340 5. 1,7336	1,5600 1,5708 1,5026 1,6311 1,5521	0,1807 0,1784 0,1741 0,2029 0,1815	10,379 10,200 10,382 11,063 10,467
				10,498 Mittelwert

Abb. 2.

Streuung der Korrosionswerte der
1 Stunde mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85
betroffenen Silikatzementprüfkörper.
Zu jeder Versuchsreihe gehören
30 Silikatzementprüfkörper.

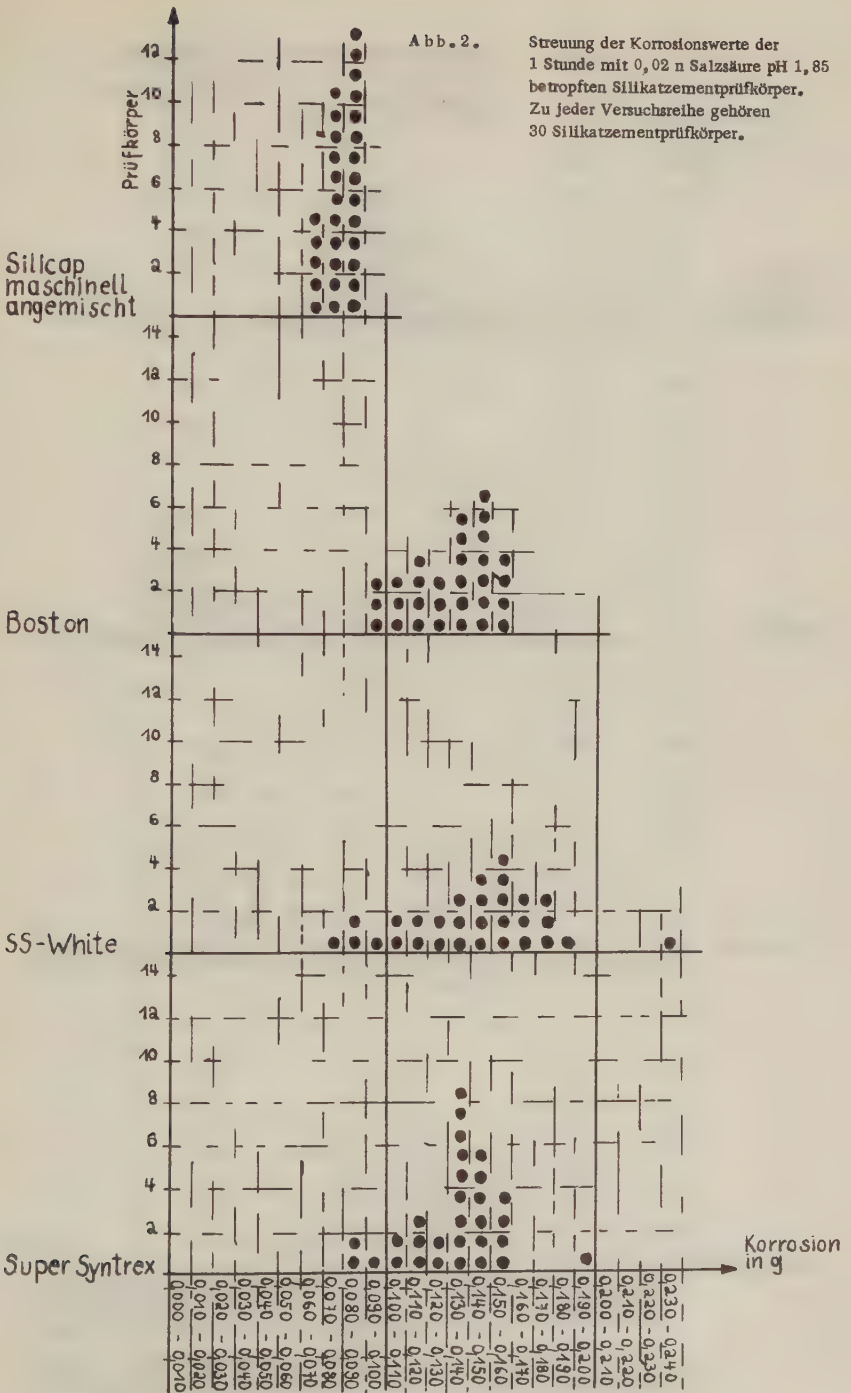
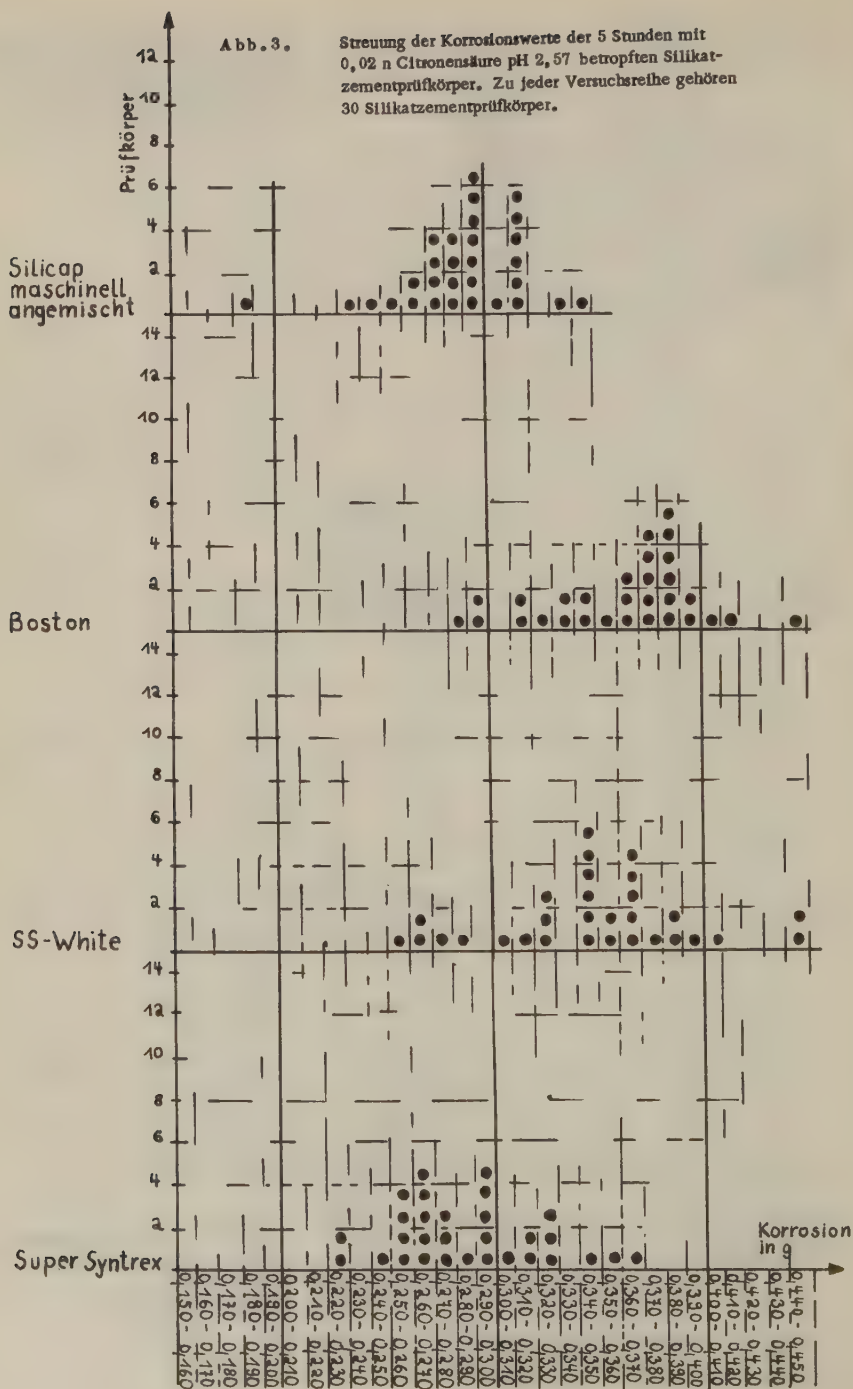


Abb. 3.

Streuung der Korrosionswerte der 5 Stunden mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 betropften Silikat-zementprüfkörper. Zu jeder Versuchsreihe gehören 30 Silikatzementprüfkörper.



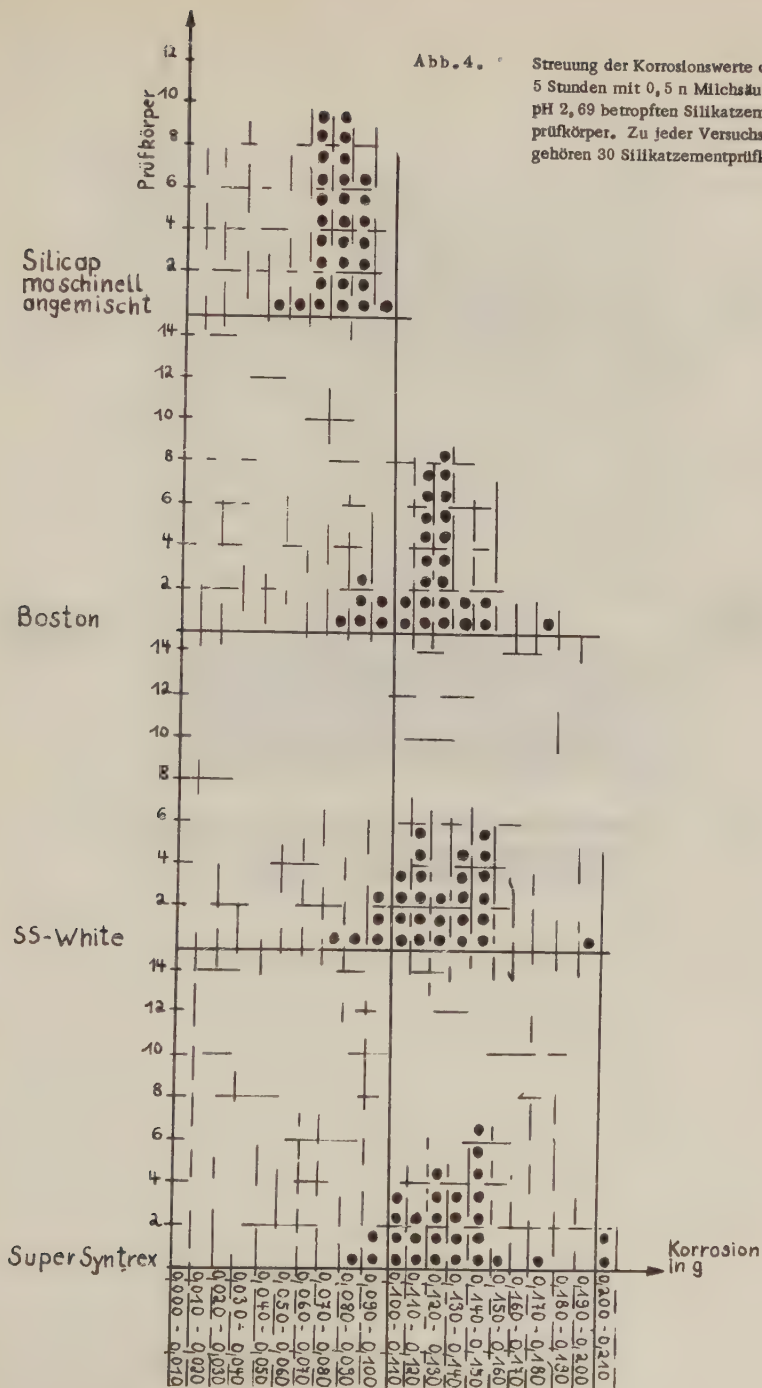




Abb. 5.

Streuung der Korrosionswerte der 1 Stunde mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85 betropften Phosphazementprüfkörper. Zu jeder Versuchsreihe gehören 30 Phosphazementprüfkörper.

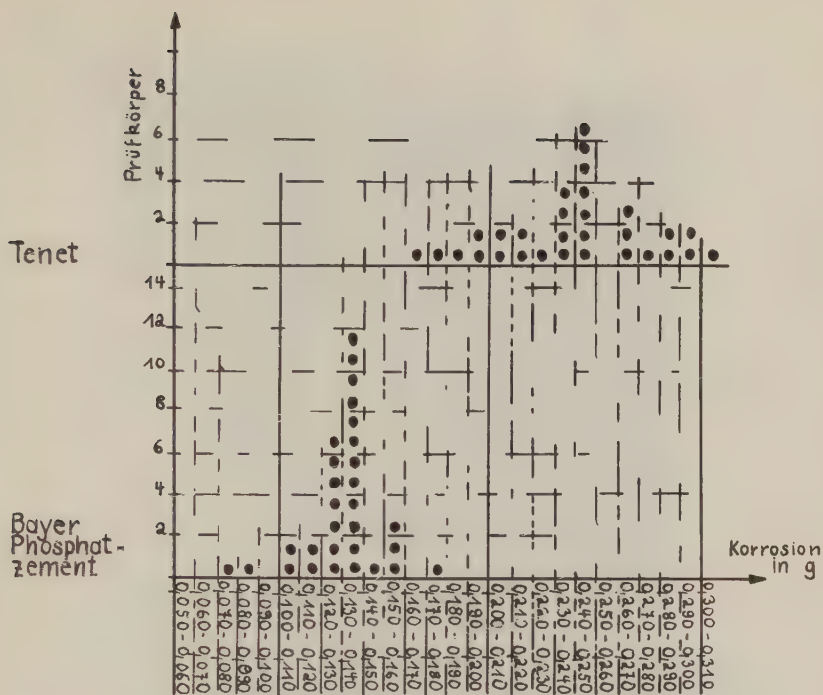


Abb. 6. Streuung der Korrosionswerte der 1 Stunde mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 betropften Phosphatzementprüfkörper. Zu jeder Versuchsreihe gehören 30 Phosphatzementprüfkörper.

Abb. 7.

Streuung der Korrosionswerte der 1 Stunde mit 0,5 n Milchsäure pH 2,69 betropften Phosphatzementprüfkörper. Zu jeder Versuchsreihe gehören 30 Phosphatzementprüfkörper.

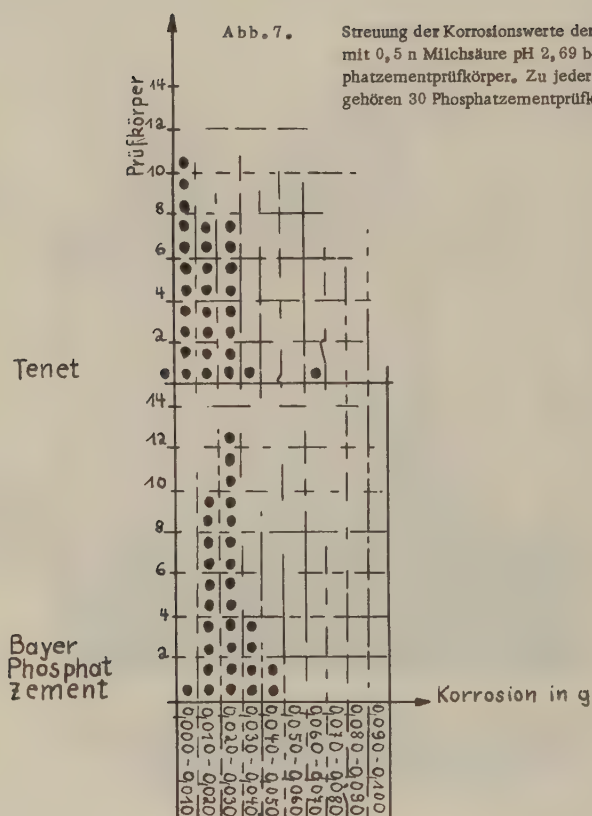




Abb. 9. Anlage zur Betropfung von Silikatzementen
und Phosphatzementen mit Säuren.



Abb. 10. Von links nach rechts a) Vorderseite und b) Rückseite eines mit Citronensäure betropften Silicaprüfkörpers. Die Vorderseite weist trichterförmige Einsekungen, Erosionen, auf. Auf der Rückseite sind ringförmige Auswaschungen zu erkennen, welche durch das Abströmen der Säure und die dabei entstehende Wirbelbildung zu erklären sind.

Tabelle 7. a) Korrosion in g von 1 Stunde mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85 betropften Silikatzementprüfkörpern.

b) Korrosion in g von 5 Stunden mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 betropften Silikatzementprüfkörpern.

c) Korrosion in g von 5 Stunden mit 0,5 n Milchsäure pH 2,69 betropften Silikatzementprüfkörpern.

Die Korrosionsmittelwerte der Zemente wurden innerhalb der Versuchsgruppen a), b) und

c) mittels der einfachen Varianzanalyse auf Unterschiede geprüft. Mo = obere Grenze des Vertrauensbereiches, Mu = untere Grenze des Vertrauensbereiches.

Zemente	Anzahl d. Prüf- körper i.d. Ver- suchs- reihe	Mittel- wert $\bar{x}$ in g	Stan- dardab- wei- chung s in g	Prüf- zahl F	Grenz- wert d. Prüf- zahl F mit P=0,01 Fo,01	Grenz- wert d. Prüf- zahl F mit P=0,05 Fo,05	Mo g Mu g
	n	$\bar{x}$ in g	s in g	F			
a) Silicap maschi- nell angem. Boston SS-White Super Syntrex	30	0,078	0,008	48,8 signi- fikant	3,95	2,68	0,082 0,074 0,139 0,120 0,158 0,124 0,144 0,121
	30	0,129	0,019				
	30	0,141	0,035				
	30	0,132	0,023				
b) Silicap ma- schinell angem. Boston SS-White Super Syntrex	30	0,288	0,032	30,53 signi- fikant	3,95	2,68	0,304 0,272 0,382 0,343 0,369 0,322 0,304 0,269
	30	0,363	0,038				
	30	0,346	0,047				
	30	0,287	0,035				
c) Silicap ma- schinell angem. Boston SS-White Super Syntrex	30	0,073	0,010	41,2 signi- fikant	3,95	2,68	0,078 0,068 0,127 0,106 0,134 0,111 0,146 0,118
	30	0,116	0,021				
	30	0,123	0,023				
	30	0,132	0,028				

Abb. 8.

Citronensäurekorrosion von vor der Betropfung 15 Minuten mit Aminfluorid behandelten Silikat-zementprüfkörpern im Vergleich zu jener von nicht mit Aminfluorid behandelten Prüfkörpern. Es wurde 5 Stunden mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 betropft. Zu jeder Versuchsreihe gehören 30 Silikat-zementprüfkörper.

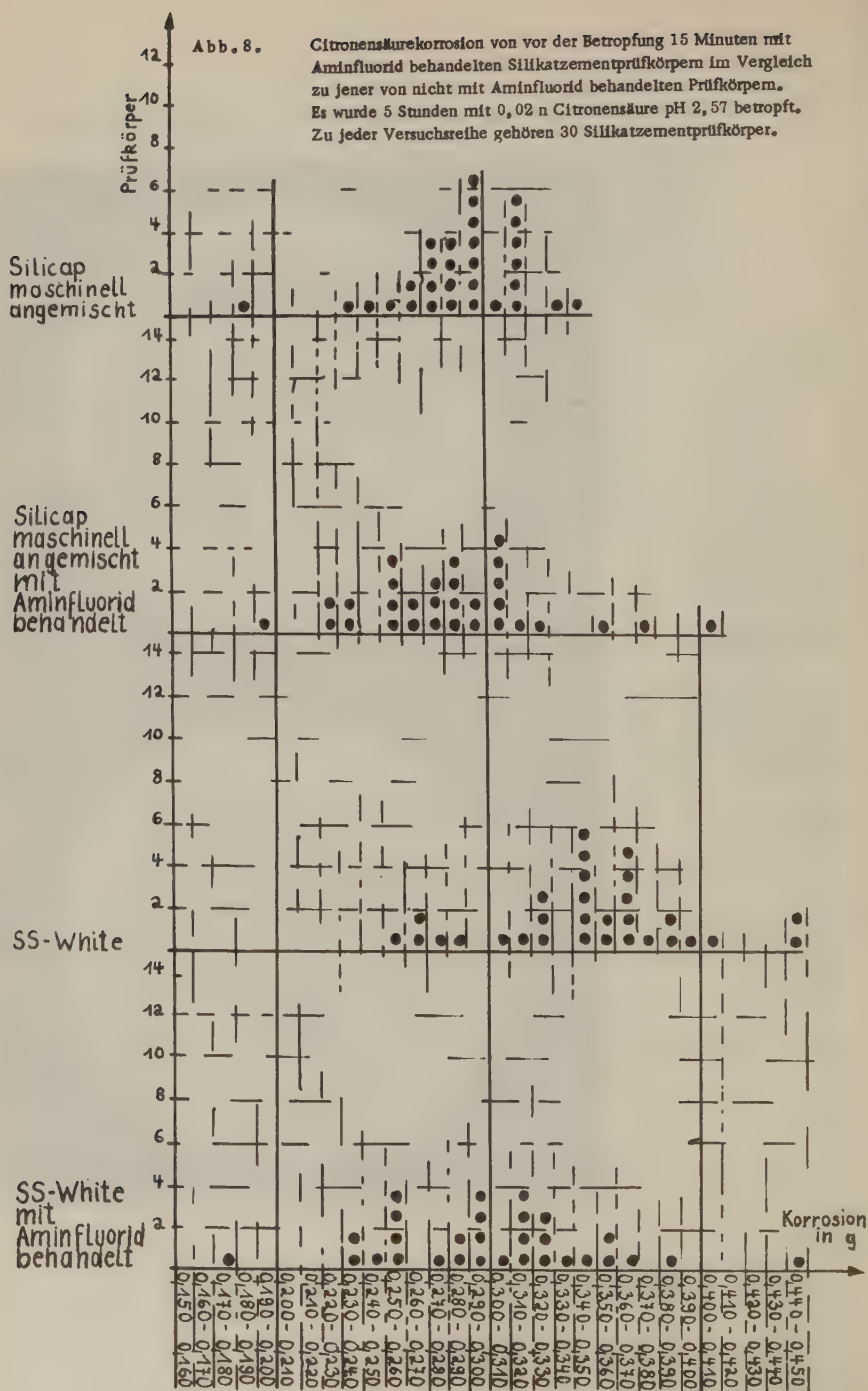


Tabelle 8. t-Test zum Vergleich der Korrosionsmittelwerte der vor der Citronensäurebetropfung 15 Minuten mit Aminfluorid behandelten Silikatzementprüfkörper mit denen der nicht mit Aminfluorid behandelten Silikatzementprüfkörper. Es wurde 5 Stunden mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 betropft.

f = Anzahl der Freiheitsgrade, Mo = obere Grenze des Vertrauensbereiches; Mu = untere Grenze des Vertrauensbereiches.

Zemente	Anzahl d. Prüfkörper i.d. Versuchsreihe	Mittelwert $\bar{x}$ in g	Standardabweichung s in g	Prüfzahl t	Grenzwert d. Prüfzahl mit 2P=0,01 für f=58 to,01	Grenzwert d. Prüfzahl mit 2P=0,05 für f=58 to,05	Mo g Mu g
Silicap maschinell angem.	30	0,288	0,032	0,41	2,66	2,00	0,304 0,272
Silicap maschinell angem., mit Aminfluorid behandelt.	30	0,284	0,044	nicht auffällig			0,306 0,262
SS-White	30	0,346	0,047				0,369 0,322
SS-White mit Aminfluorid behandelt.	30	0,302	0,052	3,40 signifikant	2,66	2,00	0,328 0,276

Zu Abb. 11, 12, 13 u. 14:

Die senkrecht durch die Kreise verlaufenden Striche stellen die Vertrauensbereiche der Mittelwerte dar. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in den Abbildungen vermerkt.

+ = signifikanter Unterschied, (+) = auffälliger Unterschied, - = nicht auffälliger Unterschied.

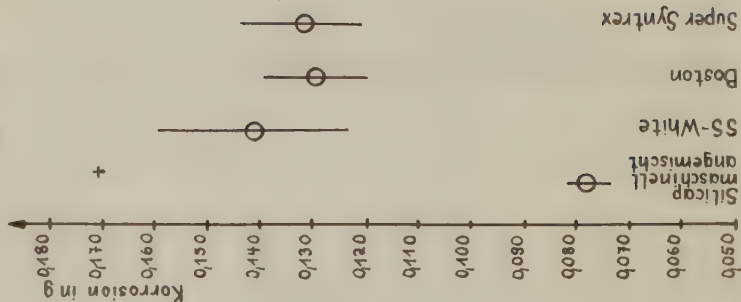


Abb. 11.

Korrosionsmittelwerte von jeweils 30 mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85 1 Stunde betropfen Silikatzeamentprüfkörpern.

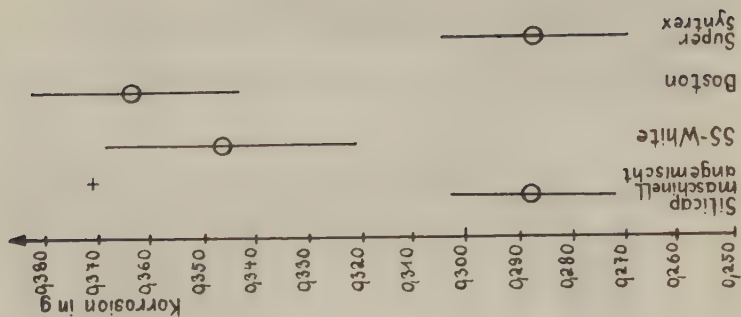
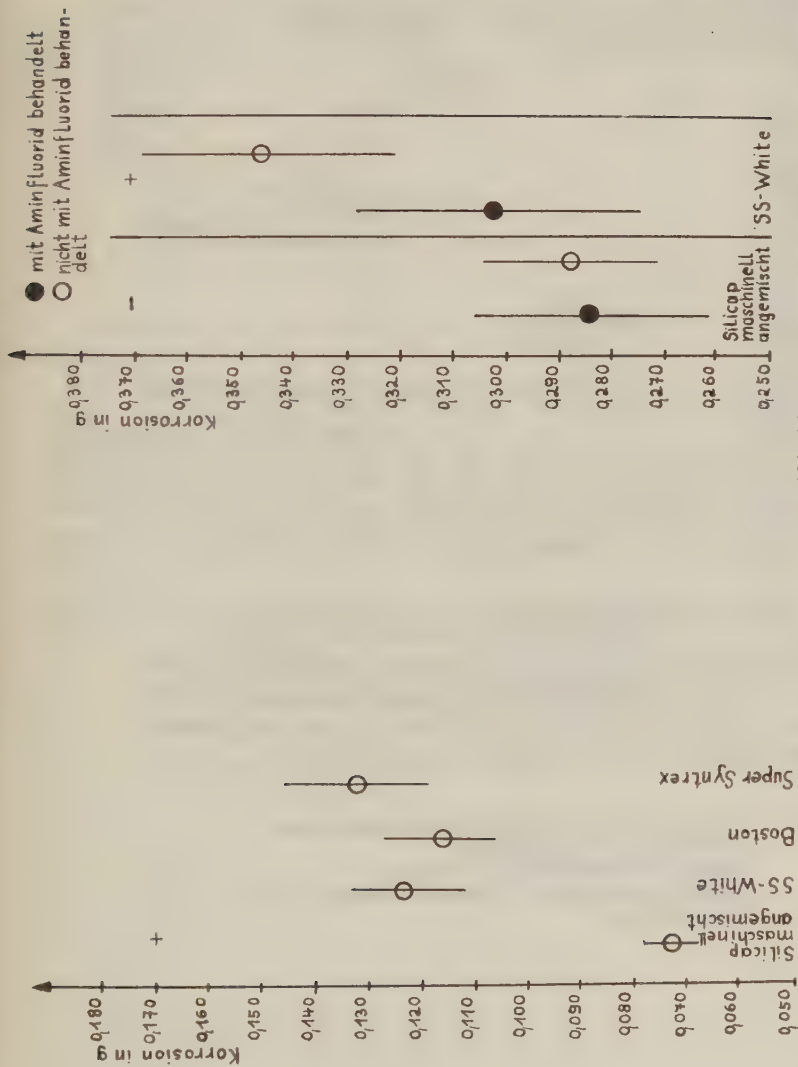


Abb. 12.

Korrosionsmittelwerte von jeweils 30 mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 5 Stunden betropfen Silikatzeamentprüfkörpern.



Zu Abb. 15, 16 u. 17.

Zusätzlich wurde für die Säurekorrosion eines jeden Zementes die zugehörige %-Skala eingezeichnet. Die durch die Kreise senkrecht und waagrecht verlaufenden Striche stellen die Vertrauensbereiche der Wasserlöslichkeitsmittelwerte und der Korrosionsmittelwerte dar.

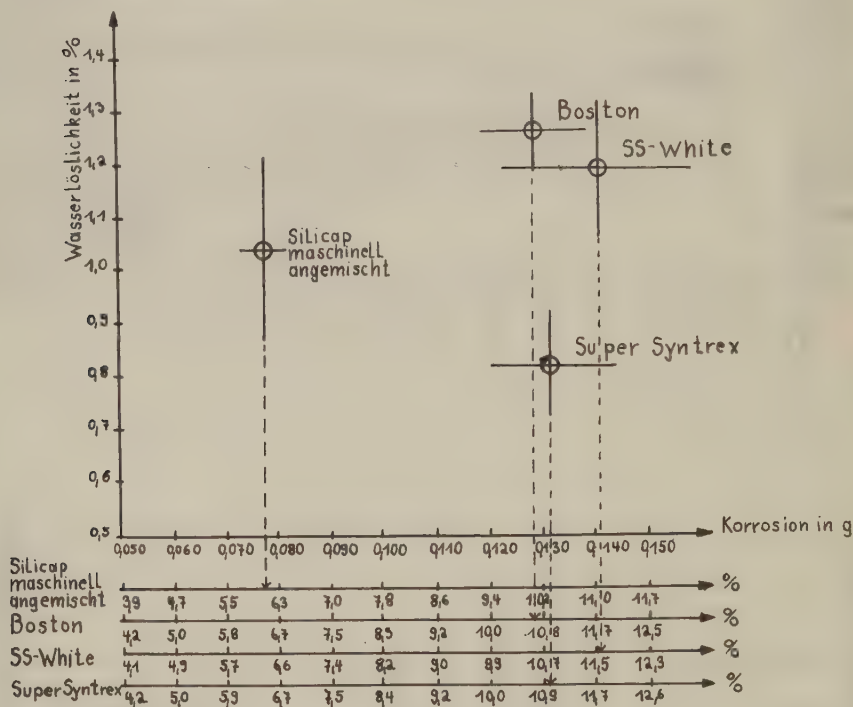


Abb. 15. Zusammenfassung der Wasserlöslichkeit und Salzsäurekorrosion der Silikatzeemente in einer Abbildung.
 Ordinate: Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen,
 Abszisse: Korrosion in g nach 1-stündiger Betropfung mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85.

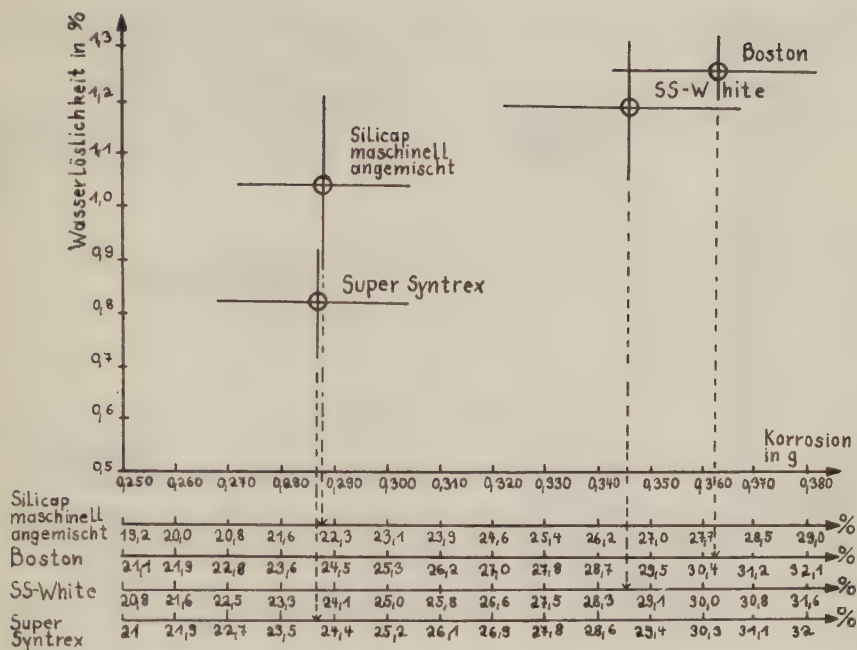


Abb. 16. Zusammenfassung der Wasserlöslichkeit und Citronensäurekorrosion in einer Abbildung.

Ordinate: Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen, Abszisse: Korrosion in g nach 5-stündiger Betropfung mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57.

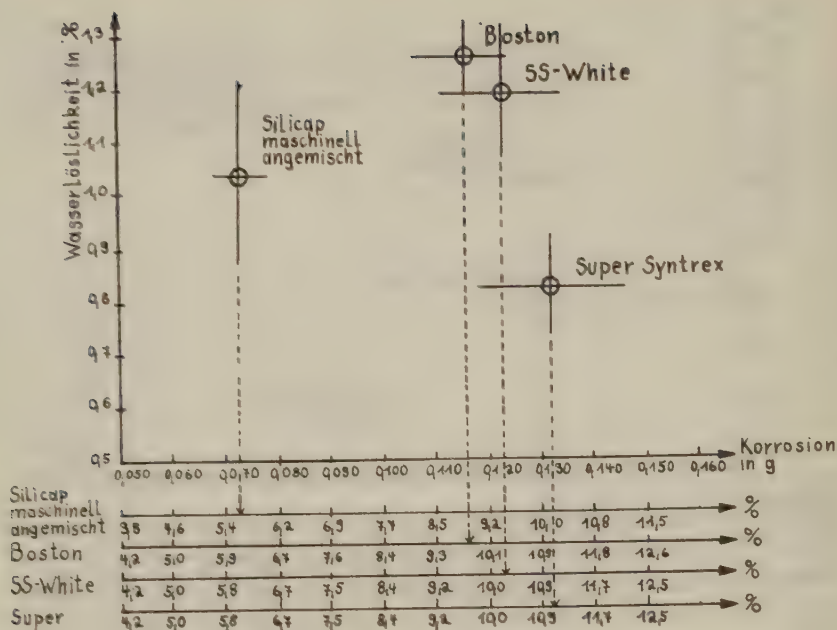


Abb. 17. Zusammenfassung der Wasserlöslichkeit und Milchsäurekorrosion der Silikatzemente in einer Abbildung.
 Ordinate: Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen. Abszisse: Korrosion in g nach 5-stündiger Betropfung mit 0,5 n Milchsäure pH 2,69.

Zu Abb. 18, 18 u. 20:

Mit allen 3 Säuren wurde 1 Stunde betropft. Die senkrecht durch die Kreise verlaufenden Striche stellen die Vertrauensbereiche der Mittelwerte dar. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in den Abbildungen vermerkt. + = signifikanter Unterschied, (+) = auffälliger Unterschied, - = nicht auffälliger Unterschied.

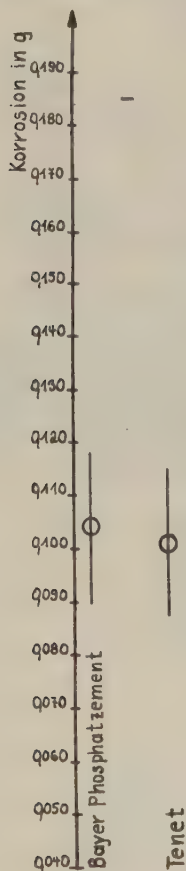


Abb. 18. Korrosionsmittelwerte von jeweils 30 mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85 betropften Phosphatzementprüfkörpern.

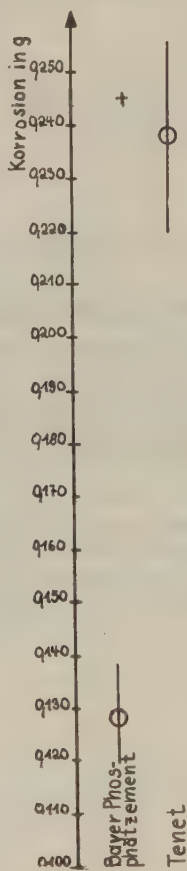


Abb. 19. Korrosionsmittelwerte von jeweils 30 mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57 betropften Phosphatzementprüfkörpern.

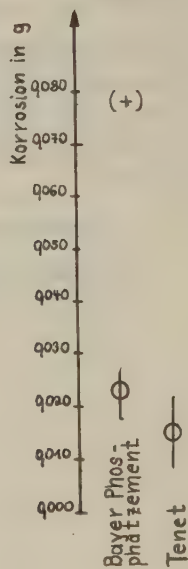


Abb. 20. Korrosionsmittelwerte von jeweils 30 mit 0,5 n Milchsäure pH 2,69 betropften Phosphatzementprüfkörpern.

Zu Abb. 21, 22 u. 23:

Zusätzlich wurde für die Säurekorrosion eines jeden Zementes die zugehörige %-Skala eingezeichnet. Die durch die Kreise senkrecht und waagrecht verlaufenden Striche stellen die Vertrauensbereiche der Wasserlöslichkeitsmittelwerte und der Korrosionsmittelwerte dar.

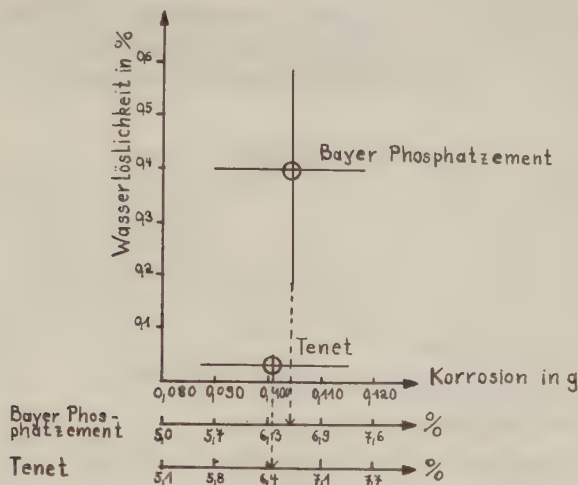


Abb. 21. Zusammenfassung der Wasserlöslichkeit und Salzsäurekorrosion der Phosphatzemente in einer Abbildung. Ordinate: Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen, Abszisse: Korrosion in g nach 1-stündiger Betöpfung mit 0,02 n Salzsäure pH 1,85.

Abb. 22. Zusammenfassung der Wasserlöslichkeit und Citronensäurekorrosion der Phosphatzemente in einer Abbildung. Ordinate: Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen, Abszisse: Korrosion in g nach 1-stündiger Betöpfung mit 0,02 n Citronensäure pH 2,57.

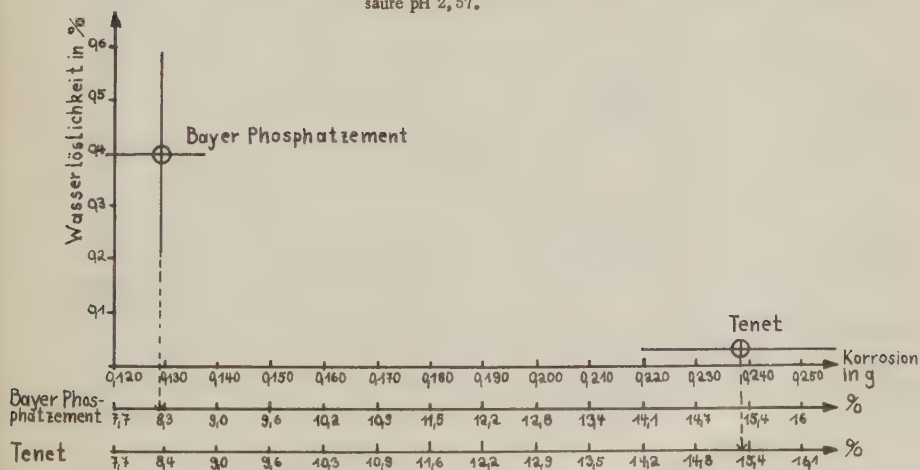


Abb. 23.

Zusammenfassung der Wasserlöslichkeit und Milchsäurekorrosion der Phosphatzemente in einer Abbildung. Ordinate: Wasserlöslichkeit in % nach 28 Tagen, Abszisse: Korrosion in g nach 1-stündiger Betropfung mit 0,5 n Milchsäure pH 2,69.

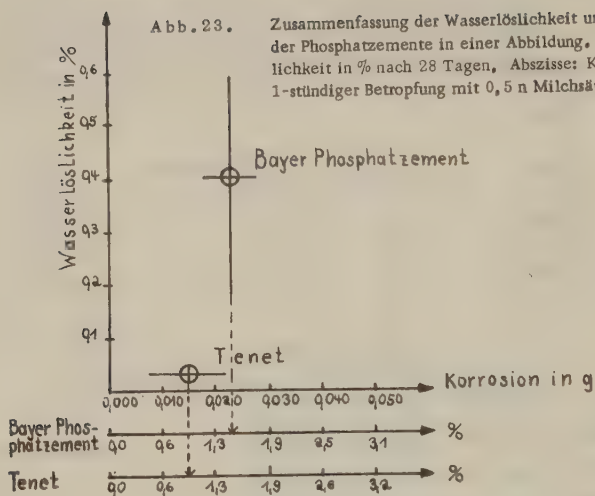


Tabelle 10. Druckfestigkeit für Silikatzemente mit verschieden langer Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser. Die Druckfestigkeitsmessung erfolgte nach 1 Tag, 7 Tagen und 28 Tagen an jeweils verschiedenen Prüfkörpern des gleichen Zementes. Innerhalb der Versuchsgruppen a), b), c), d), e) und f) wurden die Druckfestigkeitsmittelwerte für Prüfkörper des gleichen Zementes, aber mit verschieden langer Lagerung in destilliertem Wasser mittels der einfachen Varianzanalyse auf Unterschied getestet. Mo = obere Grenze des Vertrauensbereiches, Mu = untere Grenze des Vertrauensbereiches.

Zemente	Lagerung in Aqua dest. für Tage	Anzahl d. Prüfkörper i. d. Versuchsreihe n	Mittelwert x̄ in kg/cm ²	Standardabweichung s in kg/cm ²	Prüfzahl F	Grenzwert d. Prüfzahl F mit P=0,01 Fo,01	Grenzwert d. Prüfzahl F mit P=0,05 Fo,05	Mo $\frac{kg}{cm^2}$ Mu $\frac{kg}{cm^2}$
a) Silicap maschinell an-gem.	1	10	2400	250				-
	7	10	2600	140	12,19	5,49	3,35	-
	28	10	2860	230	signi-fikant			3090 2630
b) Silicap maschi-nell an-gemischt	1	10	2440	240				-
	7	10	2770	120	9,30	5,49	3,35	-
	28	10	2850	280	signi-fikant			3130 2560
c) SS-White	1	5	1930	100				-
	7	5	2150	100	13,57	6,93	3,89	-
	28	5	2340	150	signi-fikant			2610 2060
d) Boston	1	5	1480	80				-
	7	5	1490	240	3,87	6,93	3,89	-
	28	5	1710	40	nicht auffäl-lig			1780 1640
e) BS 58	1	5	1910	170				-
	7	5	2100	220	2,87	6,93	3,89	-
	28	5	2250	260	nicht auffäl-lig			2720 1770
f) Super Syntrex	1	5	2390	170				-
	7	5	2510	220	2,58	6,93	3,89	-
	28	5	2650	150	nicht auffäl-lig			2930 2380

Tabelle 11. Druckfestigkeit der Phosphatbetonsteine mit verschieden langer Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser. Die Druckfestigkeitsmessung erfolgte nach 7 Tagen und 28 Tagen an jeweils verschiedenen Prüfkörpern des gleichen Elementes. Innerhalb der Versuchsgruppen 1) und 2) wurden die Druckfestigkeitsmittelwerte für Prüfkörper des gleichen Elementes, aber mit verschieden langer Lagerung in destilliertem Wasser, mittels des t -Tests auf Unterschiede geprüft.

t = Anzahl der Freiheitsgrade

M_0 = obere Grenze des Vertrauensbereiches

M_u = untere Grenze des Vertrauensbereiches

Gruppe	Prüf- körper Länge [cm]	Prüf- körper Breite [cm]	Mittel- wert [kg/cm ²]	Standard- abweichung [kg/cm ²]	Prüf- zahl mit $t_{0,01}$	Grenzwert d. Prüf- zahl t mit $t_{0,01}$	Grenzwert d. Prüf- zahl t mit $t_{0,05}$	M_0 $\frac{kg}{cm^2}$ M_u $\frac{kg}{cm^2}$
a) Tonsteine	7	10	1500	140	2,60 auffällig	2,08	2,10	- 1620 1550
	28	10	1410	160				
b) Beyer- Phosphat	7	5	570	50	0,26 nicht auffällig	3,36	2,31	- 790 380
	28	5	590	110				

Abb. 24.

Druckfestigkeitsmittelwerte von Silikat- und Phosphatzementkörpern mit verschiedenen langer Lagerung in destilliertem Wasser, Lagerung in destilliertem Wasser für 1 Tag, 7 Tage und 28 Tage. Von Silicap manuell angemischt, Silicap maschinell angemischt und Tenet wurden je Versuchsreihe 10 Prüfkörper hergestellt, von den übrigen Zementen je Versuchsreihe 5. Die senkrecht verlaufenden Striche stellen die Vertrauensbereiche für die Druckfestigkeitsmittelwerte der 4 Wochen in destilliertem Wasser gelagerten Zemente dar.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in der Abbildung vermerkt.
+ = signifikanter Unterschied, (+) = auffälliger Unterschied, - = nicht auffälliger Unterschied.

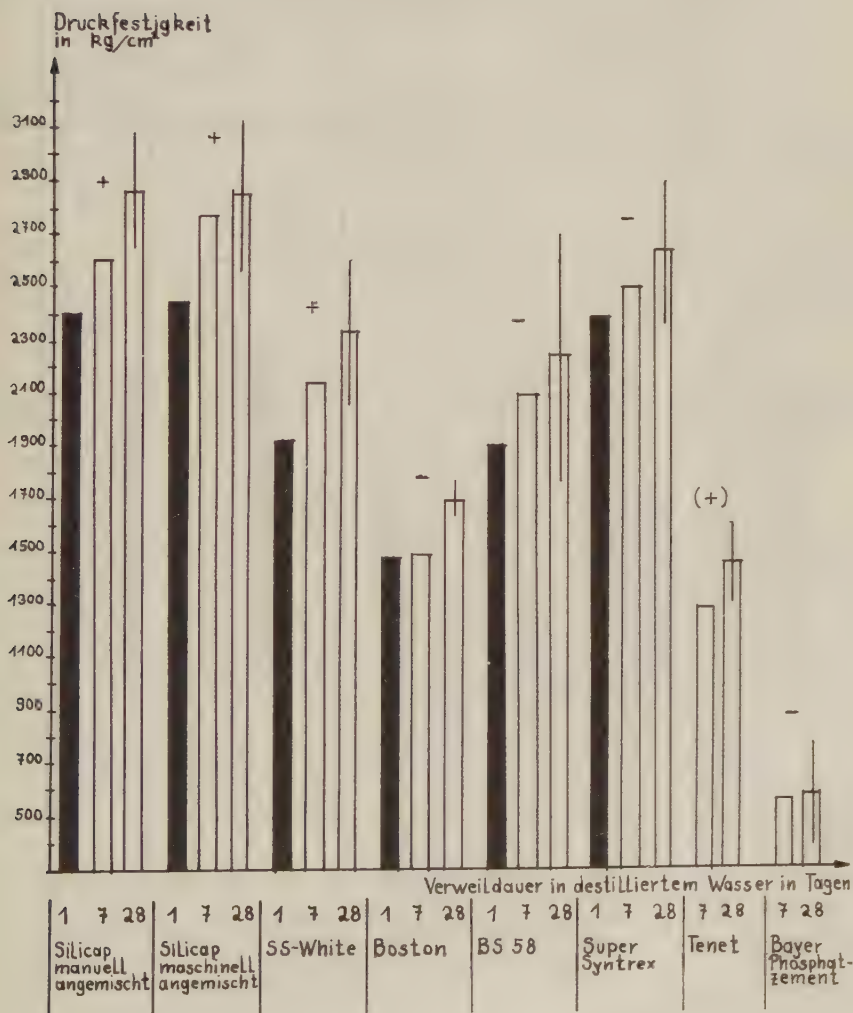


Tabelle 12. Druckfestigkeit von Silikatzementprüfkörpern, die 1/4 Stunde, 1/2 Stunde und 1 Stunde nach Anmischbeginn in destilliertes Wasser gelegt wurden. Die Zeit vom Anmischbeginn bis zum Hineinlegen in destilliertes Wasser entspricht der Verweildauer im Thermostaten. Die Druckfestigkeitsmessung erfolgte nach einer Gesamtzeit von 24 Stunden vom Anmischbeginn an gerechnet. Innerhalb der Versuchsgruppen a) bis f) wurden die Druckfestigkeitsmittelwerte von Prüfkörpern des gleichen Zementes, aber mit verschiedener Verweildauer im Thermostaten, mittels der einfachen Varianzanalyse auf Unterschiede getestet.

Zemente	Verweildauer im Thermostaten in Stunden	Anzahl d. Prüfkörper i. d. Versuchsreihe n	Mittelwert $\bar{x}$ in $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	Standardabweichung s in $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	Prüfzahl F	Grenzwert d. Prüfzahl F mit $P=0,01$ $F_{0,01}$	Grenzwert d. Prüfzahl F mit $P=0,05$ $F_{0,05}$	Mu $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$
a) Silicap manuell angem.	1/4	10	2690	260				-
	1/2	10	2650	150	5,05	5,49	3,35	-
	1	10	2400	250	auffällig			-
b) Silicap maschinell angem.	1/4	10	2730	200				-
	1/2	10	2560	290	3,65	5,49	3,35	-
	1	10	2440	240	auffällig			-
c) SS-White	1/4	5	1970	150				-
	1/2	5	1950	950	0,11	6,93	3,89	-
	1	5	1930	100	nicht auffällig			-
d) Boston	1/4	5	1530	60				-
	1/2	5	1380	140	3,02	6,93	3,89	-
	1	5	1480	80	nicht auffällig			-
e) BS 58	1/4	5	1980	130				-
	1/2	5	2310	170	9,12	6,93	3,89	-
	1	5	1910	170	signifikant			-
f) Super Syntrex	1/4	5	2450	50				-
	1/2	5	2580	400	0,71	6,93	3,89	-
	1	5	2390	170	nicht auffällig			-

Abb. 25.

Druckfestigkeitsmittelwerte von Silikatzementprüfkörpern, die 1/4 Stunde, 1/2 Stunde und 1 Stunde nach Anmischbeginn in destilliertes Wasser gelegt wurden. Die Zeit vom Anmischbeginn bis zum Hineinlegen in destilliertes Wasser entspricht der Verweildauer im Thermostaten. Die Druckfestigkeitsprüfung erfolgte einheitlich 24 Stunden nach Anmischbeginn.

Von Silicap manuell angemischt und Silicap maschinell angemischt wurden je Versuchsreihe 10 Prüfkörper hergestellt, von den übrigen Silikatzementen je Versuchsreihe 5. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in der Abbildung vermerkt.

+ = signifikanter Unterschied, (+) = auffälliger Unterschied, - = nicht auffälliger Unterschied.

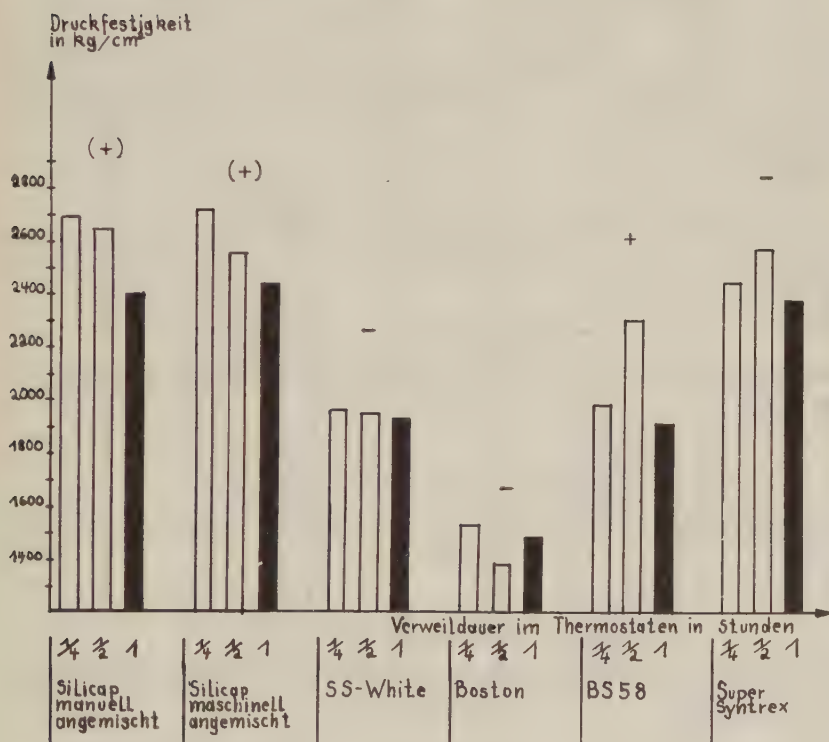


Tabelle 13. Druckfestigkeit von mit Aminfluorid 1 Stunde behandelten und von nicht mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen. Verweildauer der Prüfkörper im Thermostaten 1/2 Stunde. Danach wurden sie entweder sofort in destilliertes Wasser gelegt oder zuvor 1 Stunde in Aminfluoridlösung gelagert. Die Druckfestigkeitsprüfung erfolgte 24 Stunden nach Anmischbeginn. Innerhalb der Versuchsgruppen a) bis f) wurden die Druckfestigkeitsmittelwerte von Prüfkörpern des gleichen Zementes, die aber einmal mit Aminfluorid behandelt worden waren und im anderen Falle nicht, mittels des t-Tests auf Unterschiede geprüft. f = Anzahl der Freiheitsgrade

Zemente	Lage- rung ind. Amin- fluorid in Stunden	Anzahl i. d. Ver- suchs- reihe n	Mittel- wert $\bar{x}$ in kg/cm ²	Stan- dardab- wei- chung s in kg/cm ²	Prüf- zahl t	Grenz- wert d. Prüf- zahl t mit 2P=0,01 to,01	Grenz- wert d. Prüf- zahl t mit 2P=0,01 to,05
a) Silicap manuell angem.	-	10	2650	150	2,68 auffäl- lig	für f=18 2,88	für f=18 2,10
	1	10	2470	150			
b) Silicap maschinell angem.	-	10	2560	290	3,34 signi- fikant	für f=18 2,88	für f=18 2,10
	1	10	2220	140			
c) SS-White	-	5	1950	90	0,14 nicht auffäl- lig	für f=8 3,36	für f=8 2,31
	1	5	1960	200			
d) Boston	-	5	1380	140	0,40 nicht auffäl- lig	für f=8 3,36	für f=8 2,31
	1	5	1350	80			
e) BS 58	-	5	2310	170	2,80 auffäl- lig	für f=8 3,36	für f=8 2,31
	1	5	2030	140			
f) Super Syntrex	-	5	2580	400	0,78 nicht auffäl- lig	für f=8 3,36	für f=8 2,31
	1	5	2430	170			

Tabelle 14. Druckfestigkeit von mit Aminfluorid 1 Stunde behandelten und von nicht mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen. Verweildauer der Prüfkörper im Thermostaten 1 Stunde. Danach wurden sie entweder sofort in destilliertes Wasser gelegt oder zuvor 1 Stunde in Aminfluoridlösung gelagert. Die Druckfestigkeitsprüfung erfolgte 24 Stunden nach Anmischbeginn. Innerhalb der Versuchsgruppen a) bis f) wurden die Druckfestigkeitsmittelwerte von Prüfkörpern des gleichen Zementes, die aber einmal mit Aminfluorid behandelt worden waren und im anderen Falle nicht, mittels des t-Tests auf Unterschiede geprüft. f = Anzahl der Freiheitsgrade.

Zemente	Lage- rung in Amin- fluorid in Stunden	Anzahl d. Prüf- körper i. d. Ver- suchs- reihe n	Mittel- wert $\bar{x}$ in kg/cm ²	Stan- dardab- wei- chung s in kg/cm ²	Prüf- zahl mit 2P=0,01 to,01	Grenz- wert d. Prüf- zahl t mit 2P=0,01 to,05	Grenz- wert d. Prüf- zahl t mit 2P=0,01 to,05
a) Silicap schnell fest.	-	10	2400	250		für f=18	für f=18
	1	10	2350	150	0,55 nicht auffäl- lig	2,88	2,10
b) Silicap suechnell fest.	-	10	2440	240		für f=18	für f=18
	1	10	2340	280	0,81 nicht auffäl- lig	2,88	2,10
c) SS-White	-	5	1930	100		für f=8	für f=8
	1	5	2010	450	0,39 nicht auffäl- lig	3,36	2,31
d) Boston	-	5	1480	80		für f=8	für f=8
	1	5	1430	120	0,88 nicht auffäl- lig	3,36	2,31
e) BS 58	-	5	1910	170		für f=8	für f=8
	1	5	2050	130	1,50 nicht auffäl- lig	3,36	2,31
f) Super Syntrex	-	5	2390	80		für f=8	für f=8
	1	5	2250	30	1,74 nicht auffäl- lig	3,36	2,31

Tabelle 15. Mittelwerte der Druckfestigkeitsdifferenzen zwischen mit Aminfluorid behandelten und nicht mit Aminfluorid behandelten Silikatzementprüfkörpern, welche nach Anmischbeginn gleiche Zeiten im Thermostaten verweilten. Die Mittelwerte errechnen sich aus jeweils 10 Druckfestigkeitsdifferenzen. Innerhalb der Versuchsgruppen a) und b) wurden die Mittelwerte der Druckfestigkeitsdifferenzen mittels des t-Tests auf Unterschiede geprüft.
f = Anzahl der Freiheitsgrade.

Zemente	Verweildauer im Thermostaten d. $\bar{x}$ in Stunden	Mittelwert d. Druckfestigkeitsdifferenzen $\bar{x}$ in kg/cm^2	Standardabweichung s in kg/cm^2	Prüfzahl t	Grenzwert d. Prüfzahl t mit $2P=0,01$ für $f = 10$ t 0,01	Grenzwert d. Prüfzahl t mit $2P=0,05$ für $f = 18$ t 0,05
a) Silicap manuell angem.	1/2	130	160	1,65	2,88	2,10
	1	50	190	nicht auffällig		
b) Silicap maschinell angem.	1/2	340	310	2,16	2,88	2,10
	1	100	180	nicht auffällig		

Druckfestigkeit
in kg/cm^2

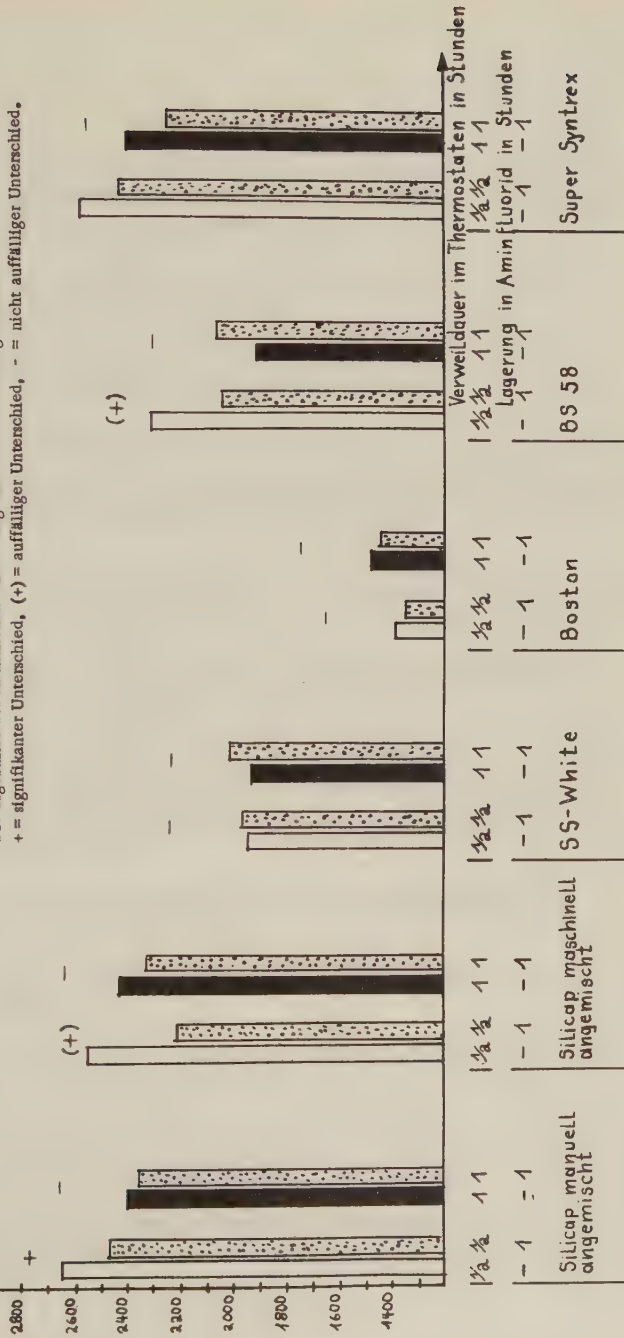
Abb. 26.

Druckfestigkeitsmittelwerte von mit Aminfluorid 1 Stunde und von nicht mit Aminfluorid behandelten Silikatzementen. Verweildauer der Prüfkörper im Thermostat 1/2 Stunde und 1 Stunde. Die Druckfestigkeitsprüfung erfolgte 24 Stunden nach Armischbeginn.

Von Silicap manuell angemischt und von Silicap maschinell angemischt wurden je Versuchsreihe 10 Prüfkörper hergestellt, von den übrigen Silikatzementen je Versuchsreihe 5.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in der Abbildung vermerkt.

+ = signifikanter Unterschied, (+) = auffälliger Unterschied, - = nicht auffälliger Unterschied.





SCHRIFTTUM

- Block, G.: Systematische und vergleichende Untersuchungen an einigen Silikatcementen europäischer und amerikanischer Herkunft mit und ohne Gitterkomponente. Med. Diss., Mainz 1959.
- Bock, B.: Die Silikat- und Silikophosphatzementfüllung, in: Eichner, K., Dtsch.zahnärztl.Z. 20, 541-548 (1965).
- Brauer, F.J., und Dickson, G.: Mechanical Mixing of Dental Cements. National Bureau of Standards Report. 1957, S.1-11.
- Documenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen, Basel 1960, S.32, 33 u.40.
- Dressler, H.: Vergleichende mechanische Untersuchung von maschinell und handgemischten Silikatcementen. Dtsch.zahnärztl.Z. 21, 1363-1368 (1966).
- Ewald, E., und Riethe, P.: Experimentelle Untersuchungen mit automatischen Amalgamatoren. Dtsch.zahnärztl.Z. 20, 1106-1116 (1965).
- Glur, R.: Vergleichende Prüfung verschiedener Silikat- und Steinzemente im Mundhöhlenautomaten. Med.Diss., Zürich 1962.
- Guide to Dental Materials Including American Dental Association Specifications, Information on the Use and Properties of Dental Materials and a Broad Listing of Certified Brands, Third Edition, American Dental Association, Chicago 1966, S.104-111.
- Hattemer, W.N.: Über die Kantenfestigkeit einiger Füllungswerkstoffe. Zahnärztl.Rdsch. 7, 135-137 (1957).
- Jørgensen, K.D.: On the solubility of silicate cements. Acta odont.scand. 21, 141-158 (1963).
- Ketterl, W.: Die Silikatcementfüllung heute. Zahnärztl.Prax. XII, 157, 160, 169 und 170 (1961).
- Köhler, E.: Die Silikat- und Silikophosphatzementfüllung, in: Eichner, K., Dtsch.zahnärztl.Z. 20, 541-548 (1965).
- Koller, S.: Statistische Auswertungsmethoden, in Rauen: "Biochemisches Taschenbuch", Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York 1964, S.959-1046.

- Mannerberg, F.: Die Wirkung von Zitronensaft auf Zahnoberflächen. Acta odont.scand. 20, 153-164 (1962).
- Norman, R.D., Swartz, M.L., und Phillips, R.W.: Studies on the solubility of certain dental materials. J.Dent.Res. 36, 977-985 (1957).
- Norman, R.D., Swartz, M.L., und Phillips, R.W.: Additional studies on the solubility of certain dental materials. J.Dent.Res. 38, 1028-1037 (1959).
- Phillips, R.W., Swartz, M.L., und Chong, W.F.: Properties of silicate cement mixed by hand and mechanical means. J. S.Calif.Dent.Ass. XXXIII, 239-242 (1965).
- Ransjö, K.: Tanddefecter förorsakade av saltsyra. Svensk tandläk.-T. 56, 153-159 (1963).
- Riethe, P., und Schulz, A.: Vergleichende Untersuchungen an Silikatzementen mit und ohne Faserzusatz. Zahnärztl.Welt 66, 178-183 (1965).
- Rubinstein, J.: Silicate cements prepared with mechanical mixers. J.Amer.Dent.Ass. 65, 310-316 (1962).
- Skinner, E.W., und Phillips, R.W.: The Science of Dental Materials, Philadelphia and London 1960, S.220-268.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Dr. P. Rieth
für die Überlassung des Themas und für seine Unterstützung meinen
aufrichtigen Dank aussprechen.

Ferner möchte ich Herrn Dr. Baumann von der Firma Vivadent
für die zur Verfügung gestellten Apparaturen und für seine groß-
zügige Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Herrn Dr. Überla vom Institut für Medizinische Statistik und
Dokumentation der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Direktor:
Professor Dr. Dr. S. Koller) danke ich für die freundliche Hilfe
bei der statistischen Auswertung.



LEBENS LAUF

Ich wurde am 28. September 1941 in Mainz als Sohn des kaufmännischen Angestellten August Engelhardt und dessen Ehefrau Änne Engelhardt, geb. Engel, geboren.

1947 - 1951 besuchte ich die Volksschule in Wiesbaden und von 1951 - 1961 das Gutenberggymnasium daselbst. Am 27.2.1961 wurde mir das Reifezeugnis erteilt.

Vom Frühjahr 1961 bis Herbst 1962 absolvierte ich meinen Militärdienst, und zwar im Sanitätswesen der Bundeswehr. Nach diesen 1 1/2 Jahren wurde ich zum Leutnant der Reserve ernannt.

Im Herbst 1962 nahm ich das Studium der Zahnheilkunde an der Universität Mainz auf. Im Frühjahr 1965 legte ich die zahnärztliche Vorprüfung ab. Im Dezember 1967 bestand ich das zahnärztliche Staatsexamen mit der Note "Gut". Seit Januar 1968 bin ich bei dem Kieferchirurgen und Zahnarzt Dr. Dr. E. Nocke als Assistent in Wiesbaden tätig.



